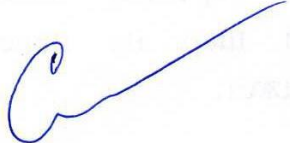


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

СНІЖКО ДМИТРО ВІКТОРОВИЧ



УДК 615.47: 681.785: 535.379: 612.015

**КОНЦЕПЦІЯ ПОБУДОВИ СЕНСОРНИХ СИСТЕМ
З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОФОТОННИХ ТА
НАНОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Спеціальність 05.27.06 – технологія, обладнання та
виробництво електронної техніки

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України.

Наукові консультанти: доктор фізико-математичних наук, професор

Рожицький Микола Миколайович,

Харківський національний університет
радіоелектроніки, професор кафедри біомедичних
електронних пристроїв та систем.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор

Павлов Сергій Володимирович,

Вінницький національний технічний університет
професор кафедри загальної фізики та фотоніки

доктор фізико-математичних наук, професор

Рижиков Володимир Діомидович,

Інститут сцинтиляційних матеріалів
НАН України, головний науковий співробітник відділу

доктор технічних наук, старший дослідник

Єрмоленко Ірина Юріївна

Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться «12» травня 2021 р. о 13.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.052.04 при Харківському національному університеті радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, пр. Науки, 14.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського національного університету радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, пр. Науки, 14.

Автореферат розісланий «09» квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Є.М. Одаренко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Розвиток сучасних сенсорних систем пов'язано із застосуванням *новітніх технологій*. Це дозволяє розробляти високотехнологічний продукт, що має конкурентоспроможність. Завдяки застосуванню новітніх технологій вдається отримати принципово нові характеристики вже існуючих сенсорних систем, але, що більш значуще, створювати принципово нові типи систем, з принципово новим функціоналом. Останнє є значним потенціалом подальшого практичного використання в народному господарстві у вигляді певних аналітичних систем, що використовують різноманітні сенсори.

Основними проблемами у розробці сенсорних систем є як покращення характеристик: межі визначення речовин, чутливості, селективності, відтворюваності, та продуктивності; так і отримання принципово нових функціональних можливостей: розширення номенклатури речовин, що можуть визначатися, розширення областей застосування, розширення умов проведення досліджень. Окрім цього, зменшення витрат на побудову сенсорної системи, її експлуатацію та обслуговування є суттєвим у ході комерціалізації.

Якщо вирішення першої групи проблем можливе за рахунок вибору найбільш ефективних існуючих технологій, тоді як подолання проблем другої групи найчастіше потребує створення інноваційних технологій.

Прикладний характер дослідження сенсорних систем на базі новітніх технологій є складовою в ефективному вирішенні нагальних проблем суспільства в різноманітних областях: промисловості, медицини, екології, енергетиці. Технологічна база, що ґрунтується на інноваційних та передових технологіях виробництва в значній мірі спрощує вихід певного продукту на ринок, завдяки більш ефективному використанню ресурсів.

Важливим у сучасній промисловості є проникнення в різноманітні галузі нанотехнологій. Їхнє застосування носить різноманітні аспекти, суттю їх використання є покращення як технології виробництва, так і самого прикінцевого продукту. Не оминуло використання нанотехнологій і в галузях аналітики та сенсорики. Відповіддю на ці виклики стало формування нових дисциплін знань, таких, наприклад, як наноелектрохімія. Про становлення якої тільки в останнє десятиріччя можна впевнено говорити, але інтенсивний характер розвитку досліджень в цій галузі стримано розвитком відповідних засобів.

Серед перспективних технологій, що взято за основу роботи можна виділити такі: мікро- та нанотехнології виробництва, фотонні технології, які включають *біофотонні* та *нанофотонні*, електрохімічні технології, з розширенням в область *нанохімії* та *наноелектрохімії*. Розвиток відповідних технологій можливий тільки за рахунок розвитку та дослідження всіх її складових: предмета праці (тобто предмета впливу, в нашому випадку, сенсорів), технологічних засобів виробництва, носіїв технологічних функцій та відповідного розвитку суспільства (знань та вмінь, що досяжні певній групі людей). З цієї точки зору, формування відповідної технології потребує розробку засобів, методичного та

теоретичного інструментарію, що мають ґрунтуватися на сучасних наукових здобутках, включаючи відкриття в галузі фундаментальних наук.

Інструментарій методів біофотоніки уособлюють такі методи аналізу, як *хемілюмінесценція* (ХЛ) та *електрогенерована хемілюмінесценція* (ЕХЛ), але не обмежуються зокрема ними. Використання цих методів у сучасних імунохімічних аналізаторах для діагностики різних захворювань, наприклад COVID-19, стає золотим стандартом, що обумовлено властивостями цих методів, які відбиваються у високих метрологічних характеристиках обладнання на їхній основі. Інтеграція цих технологій у формат сенсорних систем, вкрай перспективна, але потребує розвитку відповідного технологічного інструментарію.

Вирішенню зазначених вище проблем слугує системний характер досліджень, проведений в цій роботі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота за темою дисертації безпосередньо пов'язана з напрямком досліджень, що проводяться на кафедрі біомедичних електронних пристроїв і систем Харківського національного університету радіоелектроніки в рамках наукового напрямку «Хемі- та електрохемілюмінесцентні методи і засоби в медицині, оптоелектроніці і нанотехнологіях». Дослідження здобувача були проведені під час виконання низки науково-дослідних робіт та міжнародних наукових проектів, зокрема, такими.

- Програмою держбюджетних науково-дослідних робіт # 255-1 "Новий метод та концепція побудови конструкції високочутливої системи для контролю та діагностики біооб'єктів" (№ держреєстрації 0011U002954, 2011-2012 рр.), # 292-1 "Концепція молекулярного розпізнавання на основі штучного рецептора та його застосування для виготовлення пристроїв для визначення речовин" (№ держреєстрації 0115U002428, 2016-2018 рр.), # 314-1 «Аналітична система для електрохемілюмінесцентного визначення потужних окисників у водних середовищах» (№ держреєстрації 0116U006901, 2019-2020 рр.), # 324-1 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних ароматичних сполук» (№ держреєстрації 0118U002063, 2018-2020 рр.) (На яких автор був виконавцем або відповідальним виконавцем).

- Науковим проектом від Державного фонду фундаментальних досліджень # F56/36-2014 "Надшвидка вольтамперометрія, теорія та принципи застосування» (№ держреєстрації 0114U007139, 2014 року, науковий керівник).

- Господарчо-договірний науковий проект # 80-52 «Дослідження зразків за допомогою скануючого зондового мікроскопа NT-206», для Національного наукового центру "Інститут метрології " (2008 р.).

- Трьома науково-дослідницькими проектами, що фінансувалися за рахунок Науково-технологічного центру в Україні:

4180 "Дослідження і розробка тонкого шарового електрохемілюмінесцентного датчика за принципом "лабораторія на чипі" з алмазоподібними електродами для виявлення жовчнї пігменти в біорідинах", (2007 – 2009 рр.);

4495 "Новий біофотонний метод та інструмент на базі наноструктурованого датчика для діагностики активних форм туберкульозу ", (2008 – 2011 рр.);

5067 "Розробка нових нанофотонних технологій та пристроїв для виявлення небезпечних і токсичних органічних речовин у водних об'єктах навколишнього середовища" (2010 – 2013 рр.).

- Німецько-українським проектом № ІВ-034 «Дослідження та розробка електродів, що модифіковано вуглецевими нанотрубками, за допомогою методики надшвидкого електрохімічного аналізу для (біо)аналітичних застосувань" від Міністерства освіти і наукових досліджень Німеччини, які проводилися у співпраці з Технічним університетом м. Ільменау (2013 – 2015 рр.).

- Індивідуальний грант (PIFI 2015VTB030) на проведення досліджень за ініціативою з міжнародного співробітництва президента Академії наук Китаю для запрошеного науковця за темою «Розробка бездротової мікроаналітичної електрохемілюмінесцентної системи». Місце виконання: Державна лабораторія електроаналітичної хімії Інститут прикладної хімії, м. Чанчунь, Китайської академії наук», 2015 – 2020 рр.

- грант НФДУ №2020.02/0390 «Новітні (електро)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами» (2020р).

Мета і задачі дослідження. *Метою роботи є побудова концепції сенсорної системи з використанням нанотехнологій, фотонних та електрохімічних технологій, їхнє теоретичних засад з урахуванням прикладних аспектів використання у вирішенні актуальних задач.*

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі *задачі*:

- провести систематизацію перспективних аналітичних методів для їхньої реалізації у форматі сенсорних систем, що включало обґрунтування перспективності методів електрохімічного (ЕХ), ХЛ- та ЕХЛ- аналізів, надшвидкої вольтамперометрії;

- розглянути вплив нанотехнологій на особливості розробки сучасних аналітичних приладів, зокрема, сенсорів для дослідження складу рідких проб;

- розробити концепцію створення аналітичної системи з використанням відповідних нанотехнологій, поєднаних з ефективними аналітичними методами;

- розробити модель та провести комп'ютерні розрахунки формування сенсорних структур на базі електродів з функціоналізованою поверхнею;

- розробити концепцію побудови надшвидкого потенціостату, як інструментальної основи наноелектрохімічних методів, зокрема надшвидкої вольтамперометрії;

- провести синтез схемотехнічної реалізації відповідно до розробленої концепції побудови надшвидкого потенціостату, що включає теоретичні, шляхом моделювання функціональної поведінки запропонованої схемної реалізації у САПР «Multisim 12.0» від Texas Instrument, Co. та експериментальні дослідження характеристик розробленого надшвидкого потенціостату.

- дослідити практичні аспекти використання надшвидкого потенціостату в методах наноелектрохімії та можливість його поєднання в аналітичну систему, що використовує фотонні технології, зокрема метод електрогенерованої хемілюмінесценції;

- розглянути аспекти використання різноманітних сенсорів оптичного випромінювання для побудови аналітичних систем, особливо, що використовують явище електрогенерованої хемілюмінесценції.

Об'єкт дослідження. Технологічні процеси побудови аналітичних систем на базі нанотехнологічних сенсорів та сучасних методів аналізу.

Предмет дослідження. Теоретичні, методичні та практичні засади застосування нанотехнологій для побудови та використання аналітичних систем на базі нанофотонних та наноелектрохімічних сенсорів.

Методи дослідження. Під час виконання дисертаційної роботи використовувалися:

- хемілюмінесцентні методи аналізу, включаючи електрогенеровану хемілюмінесценцію та сонохемілюмінесценцію;

- методи оптичної, атомно-силової, та скануючої електронної мікроскопії для дослідження морфологічних змін сенсорних шарів сенсорів, що розроблялися, для виявлення взаємозв'язку між морфологічними особливостями, технологічними параметрами виготовлення та аналітичними властивостями;

- методи квантової механіки та хімічної кінетики багаточасткових систем для побудови математичної моделі взаємодії сенсорних молекул з поверхнею електродів, для визначення стійкості сенсорного шару;

- спектральні методи аналізу для визначення емітерів аналітичної реакції та визначення механізмів формування аналітичного сигналу в сенсорі;

- статистичні методи обробки результатів експерименту, включаючи метод кореляційного аналізу для верифікації отриманих у ході математичного моделювання даних шляхом співставлення з експериментальними результатами та оцінки відтворюваності даних експерименту;

- методи комп'ютерного моделювання, що реалізовані в прикладних програмних пакетах Multisim 12.0, Maple 10.0, та HyperChem 8.0, для оцінки функціональної відповідності інтерфейсної електроніки сенсорних систем, та моделювання процесів у сенсорних елементах у ході їхнього створення та експлуатації, відповідно.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше запропоновано концепцію побудови надшвидкого потенціостату для реалізації високошвидкісних методів електрохімічного аналізу з використанням мікро-, ультрамікро- та наноелектродів, як сенсорів, яка базується на принципах внутрішньокаскадних зв'язків, компенсації омичного падіння в модулі перетворення струм-напруга та застосування режиму повторювача на високих частотах для підсилювача, що керує протиелектродом сенсора;

- набув подальшого розвитку метод електрохімічного аналізу, що використовує розроблені за новою технологією мікроелектроди та ультрамікроелектроди для аналізу речовини, що відрізняється від існуючих більш технологічними

конструкцією сенсора та способом його виготовлення та включає можливість дослідження окремих молекул або часток;

- набув подальшого розвитку метод електрохімічного аналізу, що базується на поєднанні методу електрогенерованої хемілюмінесценції та застосування мікроелектродів та наноелектродів, що на відміну від існуючих дозволило отримати можливість проводити дослідження кінетики швидкісних електрохімічних процесів за рахунок реєстрації емісії світла, що супроводжує електрохімічну реакцію з високою часовою та просторовою роздільною здатністю;

- вперше запропоновано концепцію побудови сенсорної система за принципом «тест на місці», що включає застосування нанотехнологічного п'єзоелектричного активатора аналітичної хемілюмінесцентної реакції, що відрізняється від існуючих можливістю формування активних форм кисню безпосередньо в зразку для проведення аналітичної реакції без необхідності застосування додаткових речовин для цього.

- набув подальшого розвитку метод електрогенерованої хемілюмінесценції, що включає розробку аналітичного методу та відповідної фізико-хімічної моделі процесів взаємодії співреагенту з електрохемілюмінофором, що описує механізм генерації аналітичного сигналу в сенсорній ЕХЛ системі, та відрізняється застосуванням нової композиції речовини для аналізу рідких зразків з високою чутливістю та низькою межею визначення;

- вдосконалено підхід у конструюванні сенсорних систем, що використовує реєстрацією зображення сенсорного елемента, та відрізняється від існуючих кращими метрологічними властивостями системи за рахунок оптимізації варіативності аналітичного сигналу відносно параметрів сенсорного елемента та умов проведення аналітичної реакції.

Практичне значення отриманих результатів:

- вперше запропоновано конструкцію та спосіб виготовлення мікроелектрода, що відрізняється використанням гільзи як технологічного елемента, який забезпечує поєднання провідників у електроді;

- вперше запропоновано конструкцію та спосіб виготовлення ультрамікроелектрода, що відрізняється формуванням робочої поверхні електрода субмікронного розміру шляхом витягування робочого кінця, що розплавлено;

- подальшого розвитку набув метод електрогенерованої хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічнозначущих компонентів рідких проб, таких як етилформат, триптофан.

- подальшого розвитку набув метод хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічно значущих компонентів рідких проб, таких як аскорбінова кислота, супероксиддисмутаза, гемін, тирозин аза;

- подальший розвиток набув метод хемілюмінесценції, що включає розробку нових технологій аналізу на базі цього явища для визначення біологічно значущих компонентів рідких проб, таких як аскорбінова кислота, супероксиддисмутаза, гемін, тирозиназа.

- розроблена експериментальна сенсорна система для проведення електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень у високошвидкісних режимах поляризації, що апробована під час виконання НДР;

- результати роботи впроваджені в навчальний процес Харківського національного університету радіоелектроніки під час викладання курсів «Біомедичні прилади, комплекси, технології та системи. Частина 1. Лабораторна та аналітична техніка», «Нанотехнології в біомедичній інженерії».

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, що становлять сутність роботи та відбиті в пунктах новизни, наукового і практичного значення отримані автором самостійно. У роботах, що опубліковані у співавторстві [1–10, 12–18, 20, 22–23], здобувачу належить таке: обґрунтування доцільності використання хемілюмінесцентного [1, 2, 5], електрохемілюмінесцентного [9], електрохімічного та кольориметричного [14, 17] методів у аналітичних системах для визначення певних речовин, включаючи біологічно значущі, розробка структури електрохемілюмінесцентного комплексу та проектування електричних схем окремих модулів [18], розробка концепції побудови, структури та схемотехної реалізації надшвидкого потенціостата проведення його дослідження та тестування, обґрунтування доцільності його використання [4, 6], розробка структури та схемотехнічної реалізації колориметра, обґрунтування доцільності його використання [14, 17]; вирішення питань інтеграції сенсорів оптичного випромінювання до вимірних приладів, та подальшої інтеграції в аналітичні системи [8, 12, 18]; аналіз цілісності сигналу та розробка програмних та апаратних засобів для її забезпечення [8, 12, 14, 17–18], розробка структури та схемної реалізації високовольтного джерела живлення для ФЕП [23], алгоритмізація та написання коду програмного забезпечення для МК [8, 12, 18, 23], розробка програмного забезпечення для ПК для контролю роботи колориметра [14, 17]; проведення спектроскопічних досліджень ЕХЛ реакції та визначення можливих механізмів аналітичної реакції [9]; статистична обробка результатів дослідження з метою отримання калібрувальних характеристик сенсорних систем та композицій [1, 2, 5, 6, 9, 14, 17], розробка конструкції та технології виготовлення мікроелектроду, проведення його тестування [10, 15]; обґрунтування доцільності використання мікро-, ультрамікро- та наноелектродів у вимірних системах до автоматизованої системи [6, 10, 15], розробка технології ультразвукового перетворювача для інтенсифікації ХЛ реакції, драйвера його керування [2]; розробка конструкції сенсора для реалізації біполярного електролізу [13]; дослідження оптимальних умов проведення аналітичної реакції [1–3, 5, 9, 13].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідалися на: Міжнародному симпозиумі «Electroanalytical Chemistry» (м. Чанчунь, Китай, 2015, 2017, 2019), Міжнародних конференціях «Electrochemistry in Nanoscience» (м. Париж, Франція, 2009, 2011), 63-й річній конференції Міжнародного товариства з електрохімії (м. Прага, Чехія, 2012), міжнародних конференціях «Electrogenerated Chemiluminescence» (м. Бертіноро, Італія, 2014, м. Бородо, Франція, 2016, м. Чанчунь, Китай, 2019), 9-й міжнародній конференції «ECHEMS Meeting: Electrochemistry in “Molecular surface science and catalysis”»,

(с. Льохов, Польща, 2013), 4-у Німецько-українському симпозиумі “Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology” (м. Ільмінау, Німеччина, 2012), Міжнародних симпозиумах «Bioluminescence and Chemiluminescence» (м. Гелф, Канада, 2012, м. Нант, Франція, 2018), 7-й міжнародній конференції «Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications» (м. Ханія, Греція, 2011), Міжнародних конференціях “Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects”, (м. Харків, Україна, 2013, 2017), IX-ій Міжнародній конференції «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (м. Мінськ, Білорусь, 2010), Міжнародних радіоелектронних форумах «Прикладная радиоэлектроника. Состояние и перспективы развития» (м. Харків, Україна, 2008, 2011, 2017), Сесіях Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Харків, України, 2007, м. Новий Світ, Україна, 2009, м. Судак, Україна, 2010; м. Гурзуф, Україна, 2011, 2012), VIII-ій Українській конференції з аналітичної хімії (м. Одеса, Україна, 2008), Першій міжнародній конференції «Современные информационные системы. Проблемы и тенденции развития» (м. Харків, Україна, 2007), Міжнародних науково-технічних конференціях «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (м. Одеса, Україна, 2008, 2010), Міжнародних наукових конференціях «Электронная компонентная база. Состояние и перспективы развития» (м. Харків-с.Кацивелі, 2009, 2010, 2011, 2012, м. Алушта, 2013) [24–59].

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 59 робіт, а саме: 3 патенти України, 20 статей в науково-технічних виданнях, що включає 9 статей в наукових журналах, які входять до переліку ВАК, та 11 статей в міжнародних журналах, які включені до наукометричних баз даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (6 – кuartиль Q1, 1 – кuartиль Q2, 4 – кuartиль Q3).

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, переліку посилань, трьох додатків. Робота викладена на 375 сторінках, ілюстрована 30 таблицями й 132 рисунками. Перелік посилань містить 425 найменувань, що викладено на 42 сторінках. Загальний обсяг роботи з додатками – 396 сторінки.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, визначено мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про особистий внесок автора, апробації та публікації.

Наведено дані стосовно сучасного впливу нанотехнологій на різноманітні аналітичні методи, обґрунтовано дослідження фотонних та електрохімічних технологій в аспекті створення сенсорних систем.

У **першому розділі** розглянуто **концепцію побудови та технологію виробництва надшвидкого потенціостату**. Цей прилад необхідний для проведення електрохімічних досліджень, зокрема вольтамперометричних досліджень в режимі надшвидкої розгортки потенціалу поляризації електродів.

Потенціостат – прилад для реалізації компенсації омичного падіння напруги в електрохімічній ячійці та/або вимірному тракті електричної схеми, та здійснення поляризації електродів електрохімічної ячійки. Є інтерфейсом для багатьох електрохімічних сенсорів. Розроблена концепція побудови та відповідна схемна реалізація характеризується підвищенням швидкодії електрохімічного потенціостату шляхом вдосконалення принципів його будови відповідно до вимог, які накладено необхідністю його роботи на високих швидкостях розгортки потенціалу поляризації.

Вирішення проблем класичної схеми потенціостата здійснено за рахунок використання нових принципів побудови схеми надшвидкого потенціостата. Стабільність роботи потенціостата на великих швидкостях розгортки потенціалу та висока часова роздільна здатність досягають за рахунок побудови схеми відповідно до таких принципів:

- відсутність міжкаскадного зворотного зв'язку для компенсації омичного падіння напруги,
- використання місцевого зворотного зв'язку в каскаді, що задає потенціал, задля контролю коефіцієнта підсилення на високих швидкостях розгортки потенціалу,
- використання місцевого зворотного зв'язку для забезпечення компенсації омичного падіння напруги в каскаді виміру струму.

Відповідно до наведеної концепції розроблено блок-схему надшвидкого потенціостату (рис. 1). Та складається з таких елементів: 1 – операційний підсилювач, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячійки, 2 – каскад виміру рівноважного потенціалу, 3 – електрохімічна ячійка з робочим і допоміжним електродами та електродом порівняння, 4 – операційний підсилювач перетворювача струм-напруга, 5 – внутрішньокаскадний ланцюг позитивного зворотного зв'язку, 6 – внутрішньокаскадний ланцюг від'ємного зворотного зв'язку, 7 – фільтр низьких частот, 8, 9 – буфери, 10 – віднімач, 11 – вхідний буфер з коефіцієнтом підсилення $\times 2$, 12 – каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячійки, 13 – каскад перетворювача струм-напруга, причому вихід операційного підсилювача 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячійки 3, з'єднано з її допоміжним електродом, а його два входи з'єднано: з виходом фільтра низьких частот 7 та з виходом вхідного буфера з коефіцієнтом підсилення $\times 2$ – 11, а третій вхід поєднано з виходом внутрішньокаскадним

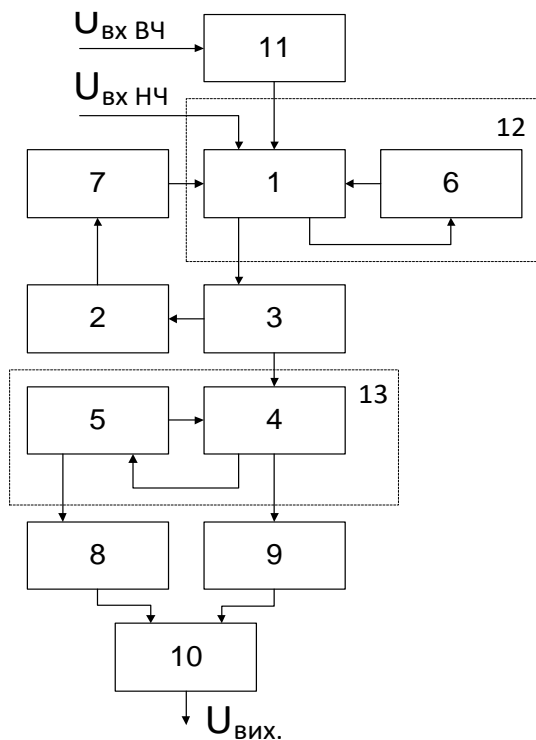


Рис. 1. Структурна схема будови надшвидкого потенціостата

перетворювача струм-напруга, причому вихід операційного підсилювача 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячійки 3, з'єднано з її допоміжним електродом, а його два входи з'єднано: з виходом фільтра низьких частот 7 та з виходом вхідного буфера з коефіцієнтом підсилення $\times 2$ – 11, а третій вхід поєднано з виходом внутрішньокаскадним

ланцюгом від'ємного зворотного зв'язку 6, вихід каскаду виміру рівноважного потенціалу 2 з'єднано із входом фільтра низьких частот 7, а його вхід з'єднано з електродом порівняння електрохімічної ячейки 3, робочий електрод якої з'єднано зі входом операційного підсилювача перетворювача струм-напруга 4, вхід та вихід якого з'єднано внутрішньокаскадним ланцюгом позитивного зворотного зв'язку 5, ці останні два блоки утворюють каскад перетворювача струм-напруга 13, виходи якого з'єднані зі входами буферів 8 і 9, виходи яких з'єднані із входами віднімача 10, крім того, операційний підсилювач 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки 3, вхід та вихід якого з'єднаний з внутрішньокаскадним ланцюгом від'ємного зворотного зв'язку 6, утворюють каскад 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки.

Надшвидкий потенціостат є каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки, є операційним підсилювачем, вихід якого підключено до допоміжного електроду цієї ячейки, каскад виміру рівноважного потенціалу, вхід якого підключено до електроду порівняння електрохімічної ячейки, каскад перетворювача струм-напруга, що містить операційний підсилювач перетворювача струм-напруга, неінвертуючий вхід якого з'єднано з виходом ланцюга позитивного зворотного зв'язку, інвертуючий вхід якого підключений до робочого електроду електрохімічної ячейки для компенсації омичних втрат в електрохімічній ячейці. У запропонованій схемі, каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки додатково містить внутрішньокаскадний ланцюг зворотного від'ємного зв'язку, вхід якого з'єднано з виходом операційного підсилювача, і що переключає цей операційний підсилювач у режим повторювача на високих частотах. Каскад перетворювача струм-напруга містить внутрішньокаскадний ланцюг позитивного зворотного зв'язку. Крім того, в надшвидкий потенціостат додатково введено вхідний буфер з коефіцієнтом підсилення $\times 2$, що відновлює амплітуду вхідного сигналу та подає його до каскаду, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки, а саме на вхід операційного підсилювача, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки, вихід якого підключено до допоміжного електроду цієї ячейки. Введено також послідовно з'єднаний фільтр низьких частот між каскадом виміру рівноважного потенціалу та операційним підсилювачем, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки, для забезпечення обмеження частотної області сигналу з електрода порівняння. Також додано два буфери на виходах каскаду перетворювача струм-напруга, які підключено до віднімача, що забезпечує на виході сигнал – напругу, яка є пропорційною струму через робочий електрод електрохімічної ячейки.

У запропонованому винаході обґрунтовано такі необхідні зміни в будові схеми потенціостата: а) введено ланцюг від'ємного зворотного зв'язку в каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки, це забезпечує переведення схеми потенціостата в режим повторювача потенціалу на високих частотах, б) введено фільтр низьких частот між каскадами виміру рівноважного потенціала та каскадом, що задає потенціал поляризації електрохімічної ячейки, в) компенсацію всього омичного падіння напруги в ячейці у всьому діапазоні

робочих частот потенціостата здійснюють шляхом введення місцевого (внутрішньокаскадного) позитивного зворотного зв'язку в каскаді виміру струму, тобто у перетворювачі струм-напруга.

На рис.2 наведено приклад розробленої реалізації надшвидкого потенціостата відтвореної у вигляді електричної схеми на семи операційних підсилювачах.

Експлуатація надшвидкого потенціостата запропонованої конструкції передбачає використання неоднакових за площиною допоміжного та робочого електродів. Велика різниця між робочим електродом та допоміжним зумовлює нерівномірний розподіл потенціалу в ячійці.

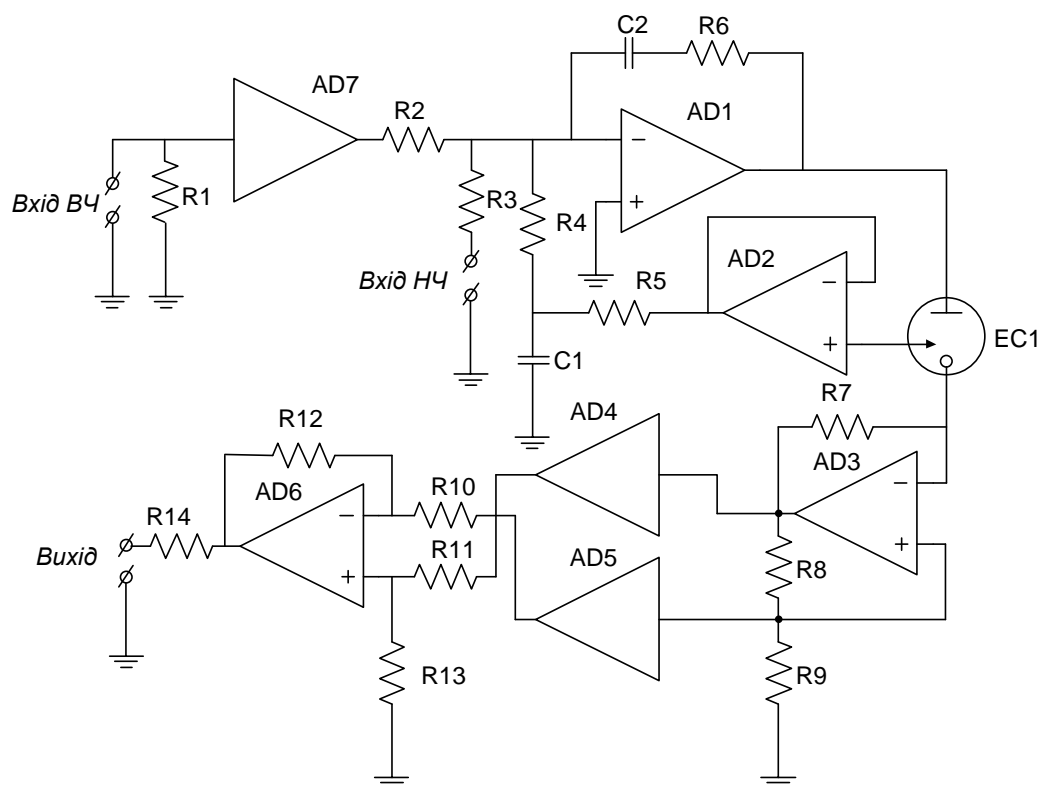


Рис. 2 Схема електрична принципова надшвидкого потенціостата

Оскільки допоміжний електрод обирають більшої площини, подвійний електричний шар, що утворюється на ньому при зануренні електрода до розчину, має значно більшу ємність, ніж ємність подвійного електричного шару робочого електрода, що має меншу площину. На ємності робочого електрода, буде переважно реалізовуватися падіння потенціалу поляризації, яке прикладене до електрохімічної ячійки. Точність встановлення потенціалу на межі робочий електрод – розчин буде тим більша, чим більше співвідношення площин робочого електрода до допоміжного електрода. Отримання великого значення цього співвідношення можливо шляхом використання мікро- та нанорозмірних робочих електродів. Ланцюг внутрішньокаскадного позитивного зворотного зв'язку 5 для каскаду перетворювача струм-напруга 4 зібрано на резистивному подільнику з резисторів R8, R9. Їхнє співвідношення визначатиме величину напруги компенсації.

З урахуванням величини опору ланцюга від'ємного зворотного зв'язку R7 опор $R_{\text{комп.}}$, що компенсується каскадом перетворювача струм напруга 13 з позитивним зворотним зв'язком 5, визначається виразом:

$$R_{\text{комп.}} = R7 \cdot R9 / R8.$$

Відповідно до струму через електрохімічну ячейку 3 формуватиметься сигнал компенсації падіння напруги на опорі $R_{\text{комп.}}$ в електрохімічній ячейці 3, що буде подаватиметься на неінвертуючий вхід операційного підсилювача AD3, заставляючи його змінювати й потенціал інвертую чого входу на відповідну величину. Таким чином, на електрохімічній ячейці 3 виникатиме додаткова напруга поляризації, що додається до напруги поляризації з каскаду 1, яка задається генератором.

Вихідний сигнал перетворювача струм-напруга 4 та сигнал компенсації напруги омичних втрат через повторювачі напруги (буфери 8, 9) AD4 та AD5 надходять до каскаду віднімача 10, побудованого на операційному підсилювачі AD6. Як буфери AD4 та AD5 обрано підсилювачі з коефіцієнтом підсилення $\times 1$, з надвисокою швидкістю та малим часом розповсюдження сигналу. Прикладом операційного підсилювача, що може бути використано в цьому каскаді, є ОРА633 від Texas Instrument Inc.

Віднімач 10 зібрано на операційному підсилювачі AD6, з ланцюгами зворотного зв'язку на однакових резисторах R10 - R13, що забезпечують одиничне підсилення різниці між вихідним сигналом перетворювача струм-напруга 4 та сигналом компенсації. Таким чином, вихідним сигналом потенціостата запропонованої конструкції є напруга пропорційна струму через робочий електрод $I_{\text{роб. ел.}}$, відповідно до виразу:

$$U_{\text{вих.}} = - R7 \cdot I_{\text{роб. ел.}}$$

де $I_{\text{роб. ел.}}$ – струм через робочий електрод. Для реалізації цього каскаду, як наприклад, може бути використано операційний підсилювач LM7171 від Texas Instrument Inc.

Сигнал з віднімача 10 подається на вихід потенціостата через резистор R14, який ізолює вихідний каскад AD6 від довгої лінії на виході надшвидкого потенціостата.

Технічна реалізація на базі наведених операційних підсилювачів для запропонованої схеми побудови надшвидкого потенціостата дозволяє реалізувати надшвидкий потенціостат, який може здійснювати поляризацію електрохімічної ячейки з максимальною швидкістю розгортки потенціалу 2 МВ/с, що лімітується швидкістю схеми на межі 20 МГц, та здійснювати вимір струму робочого електрода в діапазоні від 100 пА до 80 мА.

Таким чином, проведено розробку надшвидкого потенціостата відповідно до розробленої концепції його побудови, використання нових принципів у конструюванні його складових елементів дозволило значно підвищити його швидкість, та створити інструментарій для реалізації електрохімічних методів аналізу в режимах надшвидкої поляризації електродів. Практичні аспекти застосування якого будуть продемонстровані в 6 розділі.

У другому розділі запропоновано технології виробництва **сенсорів на основі мікро-, ультрамікро- та наноелектродів**. Як зазначено у першому розділі важливим технологічним аспектом використання надшвидкого потенціостата є забезпечення високого співвідношення робочих площин протиелектрода до робочого електрода. Це легко досягається за рахунок використання мікро, ультрамікро- та наноелектродів у ході побудови сенсорної системи. Окрім цього, зменшення робочої площини електрода, це фактор просторового обмеження, що дозволяє підвищити просторову роздільну здатність електрохімічного дослідження.

Відомим технологіям виготовлення мікроелектродів та ультрамікроелектродів притаманні недоліки. Насамперед низька технологічність їхнього виготовлення. Концепція, що покладена в основу двох технологій, а саме виробництва *мікроелектроду* та ультрамікроелектроду зі скляним корпусом, є простота та ефективність. Для чого вирішувалася задача розробки методу виготовлення мікроелектроду шляхом залучення простих та ефективних технологічних процесів зі збереженням високих метрологічних характеристик мікроелектроду. Ця задача вирішена наступним чином. У мікроелектроді, що містить мікродріт з скловуглецю чи металу, що запаятий у скляному корпусі, *згідно з винаходом*, контакт до мікродроту здійснено за допомогою провідника, який виготовлено з металу з температурним коефіцієнтом розширення, еквівалентним до температурного коефіцієнта розширення матеріалу корпусу, та поєднано з мікродротом через металеву гільзу. На рис. 3 наведена будова мікроелектрода, що виготовляється запропонованим способом, та вказані конструктивні елементи.

Поєднання декількох матеріалів (матеріалу мікродроту та матеріалу провідника) для створення мікроелектроду у скляному корпусі дозволяє отримати більш технологічну конструкцію, яка може виготовлятися автоматизовано з перевітками на кожному етапі протягом всього процесу виготовлення. Це дає змогу контролювати процес виготовлення, знизити вибраковку та витрати за рахунок більш оперативного виявлення браку. Завдяки цьому досягається підвищення технологічності конструкції та отримуються більш якісні експлуатаційні характеристики.

У способі виготовлення мікроелектроду шляхом запаювання мікродроту у скляний корпус, *згідно з винаходом*, додано етапи очищення мікродроту хімічним способом, поєднання мікродроту з провідником, який виготовлено з металу з температурним коефіцієнтом розширення, еквівалентним до температурного коефіцієнта розширення матеріалу корпусу мікроелектрода, за допомогою металеві гільзи, що перетискається в двох місцях. Можливість у процесі виготовлення точної вертикальної орієнтації мікродроту у скляному корпусі під час запаювання кінця корпусу з боку робочої поверхні ультрамікроелектроду забезпечує точнішу геометрію робочої поверхні мікроелектроду, що відповідатиме профілю латерального перетину мікродроту. Розділення процесу виготовлення на декілька запропонованих етапів дає можливість контролювати процес виготовлення на кожному етапі.

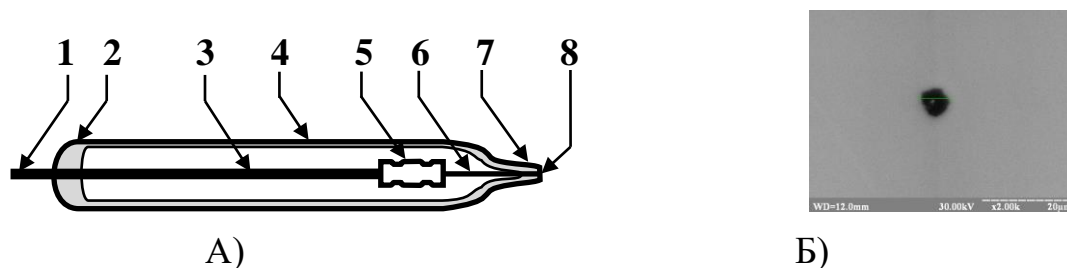


Рис. 3. Мікроелектрод. А) структурна схема: 1 – вивід електроду для підключення зовнішніх пристроїв, 2 – герметичний кінець електроду з боку контакту до зовнішніх пристроїв, 3 – електричний провідник з матеріалу, що має температурний коефіцієнт лінійного розширення еквівалентний до матеріалу корпусу, 4 – скляний корпус, 5 – гільза для з'єднання провідника з мікродротом, 6 – мікродріт з матеріалу, що утворює робочу поверхню електроду (профіль перетину завдає геометрію робочого електроду у разі його шліфування), 7 – герметичний кінець електроду з боку робочої поверхні, 8 – відкрита ділянка мікродроту, що є робочою частиною електродної поверхні. Б) СЕМ зображення робочої поверхні мікроелектроду зі склоуглецю $\varnothing 6$ мкм.

Запропонований мікроелектрод може виготовлятися з високою продуктивністю, відтворюваністю та високою адгезією між корпусом та провідником, що утворює електродну поверхню.

Суть технології виготовлення *ультрамікроелектрода* полягає у використанні під час виготовлення додаткового процесу витягування, що забезпечує зменшення робочої поверхні менші за розміри поперечного перерізу мікродроту, який застосовується при виготовленні ультрамікроелектрода. За рахунок подальшого зменшення робочої поверхні електроду вдається отримати підвищення співвідношення сигнал/шум ультрамікроелектрода, зниження фонових струмів, зменшення розмірів робочої поверхні, збереження технологічності конструкції виготовлення ультрамікроелектрода.

Ця задача вирішена наступним чином. В ультрамікроелектроді, що містить мікродріт з металу, що запаятий у скляному корпусі, контакт до мікродроту здійснено за допомогою провідника, який виготовлено з металу з температурним коефіцієнтом розширення, еквівалентним температурному коефіцієнту розширення матеріалу корпусу, та поєднано механічно та електрично, згідно з винаходом, робоча поверхня, що утворена поперечним перерізом електроду, менша ніж початковий переріз запаяного мікродроту, що використовують під час виготовлення ультрамікроелектрода, а саме має субмікронні розміри. Причому, в ультрамікроелектроді залежно від матеріалів, що застосовані, товщина ізоляційного шару корпусу складатиме від 0,1 до 3,0 міліметрів, мікродріт діаметром від 1 до 100 мікрметрів. На рис. 4 наведено будову ультрамікроелектрода, що виготовляється запропонованим способом, та вказані конструктивні елементи.

Згідно з винаходом, для реалізації етапу витягування виконують розігрів ділянки мікроелектрода з запаїним мікродротом, після витягування обробляють переріз електроду за допомогою шліфування та полірування таким чином, щоб після шліфування та полірування на кінці електроду було відкрито початок

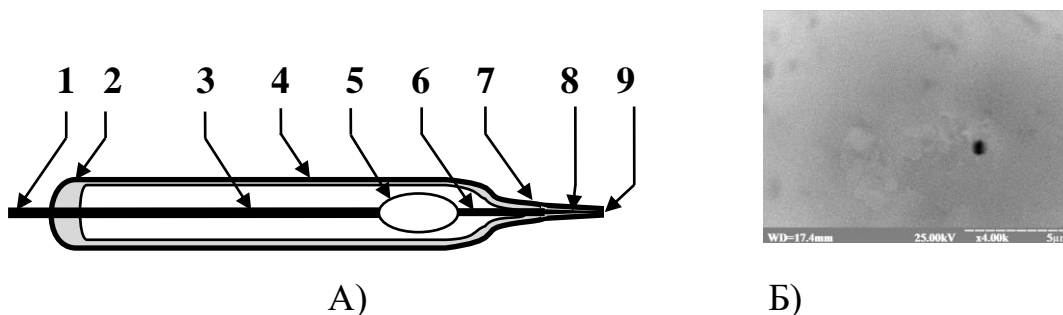


Рис. 4. Ультрамикроелектрод. А) структурна схема: 1 – вивід електроду для підключення зовнішніх пристроїв, 2 – герметичний кінець електроду з боку контакту до зовнішніх пристроїв, 3 – електричний провідник з матеріалу, що має температурний коефіцієнт лінійного розширення еквівалентний до матеріалу корпусу, 4 – скляний корпус, 5 – ділянка з'єднання провідника з мікродротом, 6 – мікродріт з металу, 7 – ділянка звуження ультрамикроелектрода, що утворена витягуванням його кінця, 8 – ділянка додаткового витягування завареного мікродроту у скляному корпусі задля зменшення робочої поверхні мікродроту, 9 – відкрита ділянка витягнутого мікродроту, що є робочою поверхнею ультрамикроелектрода. Б) СЕМ зображення робочої поверхні з золотого ультрамикроелектроду $\text{Ø}500$ нм.

конусної частини мікродроту, тобто ділянка звуження матеріалу мікродроту є зрізаним конусом, крім того, скляний корпус запаюють з обох кінців. Причому, у способі обидва елементи за допомогою металевої гільзи фіксують зварюванням, або запаюванням.

Відмінністю винаходу є технічна простота процесів, що використано у способі виробництва ультрамикроелектроду зі скляним корпусом. Цей спосіб реалізує конструкцію ультрамикроелектрода, яка відрізняється можливістю отримувати розміри робочої площини ультра мікроелектрода, значно менші за розміри перетину мікродрота, що використовується в ході виробництві.

Використання додаткового технологічного етапу не призводить до значного ускладнення технології, оскільки в базовій технології виготовлення, за якою виготовлено прототип матеріал корпусу електрода, витягується на одному з етапів виготовлення. Отже залучення додаткового обладнання не відбувається. Завдяки цьому зберігається технологічність виготовлення конструкції ультрамикроелектрода.

У **третьому розділі** висвітлено розроблені *технології модифікації робочої поверхні електродів*: технологію алмазоподібних покриттів, технологію Лангмюра-Блоджетт для формування конденсованих мономолекулярних плівок органічних сполук, та технологію функціоналізації поверхні електродів наноматеріалами.

Технологія алмазоподібних покриттів, що леговано азотом.

Опис технології алмазоподібних покриттів (АПП, ta-C:N) містить опис установки для їхнього нанесення за умов осадження їх з газової фази. В розділі наведено результати дослідження фізичних та електрохімічних властивостей легованих азотом електропровідних алмазоподібних ta-C:N покриттів.

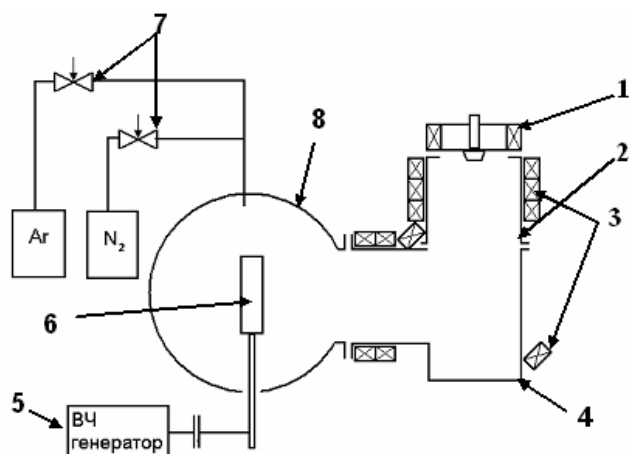


Рис. 5. Схема експериментальної установки для отримання та-C:N покриттів:

1 – вакуумно-дуговий випарник, 2 – анод, 3 – магнітні котушки фільтра макрочасток, 4 – 90° плазموпровід, 5 – ВЧ генератор, 6 – підкладкотримач, 7 – система напуску газів, 8 – вакуумна камера

Роботи щодо синтезу зразків виконувалися на експериментальному технологічному обладнанні Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» у Лабораторії алмазних та алмазоподібних покриттів (науковий керівник д.ф.-м.н. Стрельницький В.Є.).

До складу установки (рис. 5) входять вакуумно-дуговий випарник 1 з графітовим катодом, анод 2, 90° плазموпровід 4, магнітні котушки фільтра макрочасток 3, вакуумна камера 8 з розташованим всередині неї підкладкотримачем 6, система напуску робочого газу 7 (азоту), ВЧ генератор 5. Частота коливань ВЧ генератора становить ≈ 6 МГц. Генератор приєднаний до підкладкотримача

через конденсатор. За рахунок цього під час горіння вакуумно-дугового розряду на підкладкотримачі утворюється негативний по відношенню до камери потенціал величиною від 50 до 1000 В, що підтримується самостійно. Величину цього потенціалу можна регулювати, змінюючи амплітуду коливань ВЧ генератора.

Покриття та-C:N отримано з фільтрованої плазми вакуумно-дугового джерела з графітовим катодом в азоті за умов прикладення до підкладки ВЧ потенціалу 50-1000 В. Питомий електричний опір у напрямку поперек шару складає $5 \cdot 10^3 - 2.7 \cdot 10^7$ Ом·см. В електрохімічних вимірюваннях на електродах з та-C:N покриттями отримано більш широку зону ідеальної поляризації та менший фоновий струм порівняно зі скловуглецем. В експериментальних дослідженнях визначено, що окислювально-відновлювальні реакції в системі $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$ є оборотними на отриманому матеріалі. Стабільність та відтворюваність результатів вимірювань свідчить про хімічну стабільність отриманих та-C:N покриттів.

Отримані покриття були темного кольору, непрозорі. Їхня товщина була виміряна за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІІ-4, та становила $0,3 \div 0,6$ мкм. Вимірювання електричного опору ρ поперек шару дали наступні результати. Найбільший опір $\rho = 2,7 \cdot 10^6$ Ом · см мали зразки, що отримані в першій серії (потенціал зсуву $50 \div 100$ В) при тиску азоту $1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Найменший опір $\rho = 5 \cdot 10^3$ Ом · см показали зразки, отримані в другій серії (потенціал зсуву 1000 В, тиск азоту $(1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ Торр).

Залежність питомого електричного опору ρ від тиску азоту для зразків, отриманих в першій серії, є монотонно спадною (рис. 6). Зміна тиску на порядок викликає зміну ρ майже на два порядки.

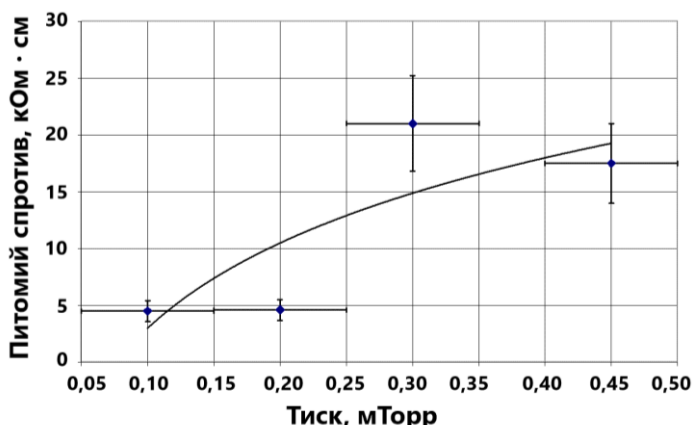


Рис.6. Залежність питомого електричного опору від тиску азоту в процесі осадження ta-C:N покриття при потенціалі зміщення на підкладці 1000 В.

Електрохімічні дослідження включали порівняльні вимірювання характеристик електродів, виготовлених зі скловуглецю без покриття та з ta-C:N покриттям, які отримані при потенціалі зміщення 1000 В. Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ) були отримані вольтамперограми фонові системи $\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{M LiClO}_4$ на електродах зі скловуглецю без покриття (СВ) та з ta-C:N покриттям в катодній (рис.7) та анодній (рис.8) областях. Виміри проведені зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ / с.

Проведені дослідження показали, що електроди з ta-C:N покриттям характеризуються значно меншим фоновим струмом, це дозволяє отримати значно вище відношення сигнал/шум для відомих аналітичних систем. Також спостерігається розширення області ідеальної поляризації, тобто діапазону робочих потенціалів, де можливо проводити окислення або відновлення реагентів, що дає можливість використання нових аналітичних систем для водних проб.

Наступним етапом вивчення властивостей ta-C:N покриттів як електродного матеріалу було дослідження оборотності електрохімічних реакцій на даному електроді. Як тестова одноелектронна система в роботі використано пару $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Відомо, що різниця між потенціалами піків окислення і відновлення для оборотних електрохімічних реакцій становить величину ≈ 58 мВ.

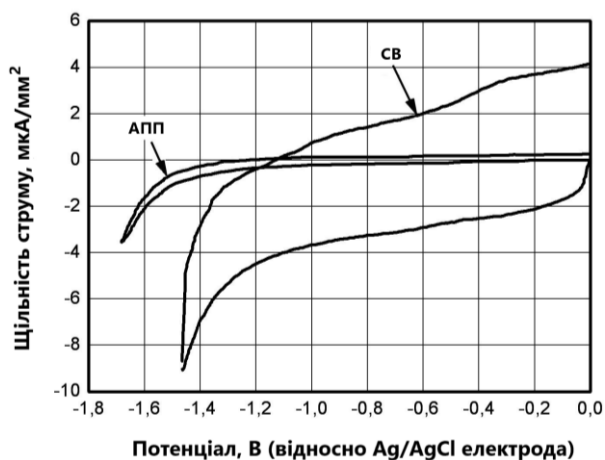


Рис.7. Катодна область вольтамперограм фонові системи $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{M LiClO}_4$, що отримано методом ЦВАМ на електродах зі СВ та АПП

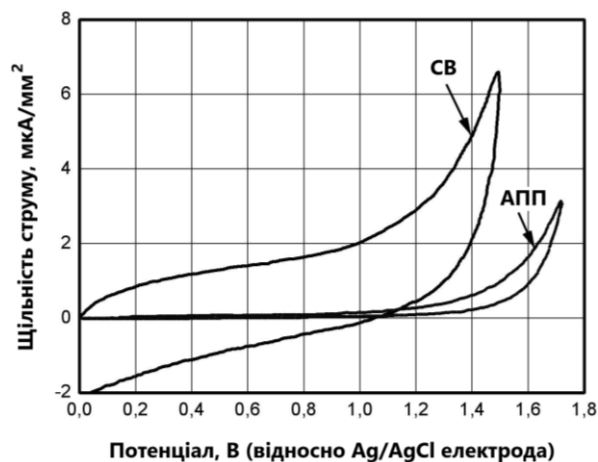


Рис.8. Анодна область вольтамперограм фонові системи $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{M LiClO}_4$, отриманих методом ЦВАМ на електродах з СВ та АПП

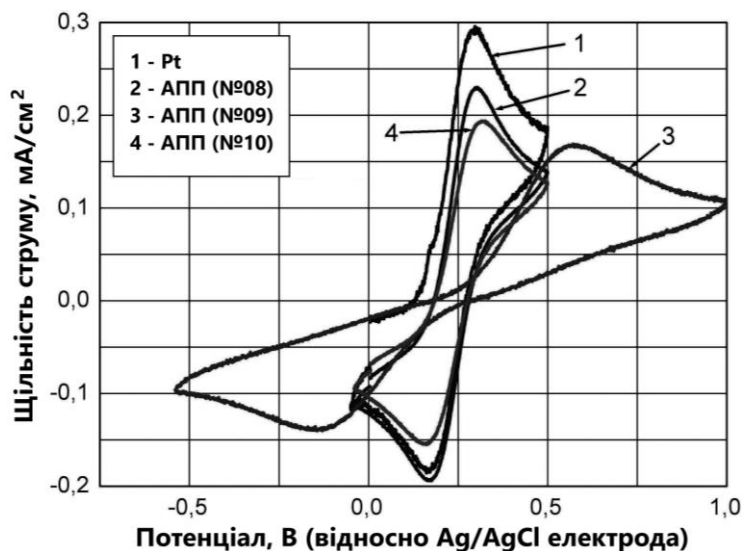


Рис.9. Вольтамперограми, отримані методом ЦВАМ на електродах з Pt - 1 та СВ з АПП, отриманими при тиску легуючого газу (N_2): №08 – $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, №09 – без легування, №10 – $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, у розчині $1\text{мМ } K_4[Fe(CN)_6] + 1,1\text{мМ } K_3[Fe(CN)_6] + 0,1\text{М } LiClO_4$ в бідистильованій воді

азоту $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, характеризується набагато більш високою електропровідністю. Амплітуди піків і їхнє розташування на вольтамперограмі, отриманих для зразка №08 як робочий електрод, можна порівняти з характеристиками, платинового електрода, для якого не спостерігається енергетичних ускладнень в даній електрохімічній реакції.

Вольтамперограма зразка №10 з ta-C: N покриттям, отриманим при тиску азоту $2 \cdot 10^{-3}$ Торр, виявляє трохи більшу (на $10 \div 20$ мВ) різницю між піками й зниження щільності струму процесів окислення та відновлення, що знаходиться у відповідності з більш високим опором цього покриття.

Отримані результати збігаються з дослідженнями еволюції електрохімічних властивостей алмазних електродів під час додання легуючих речовин. Так, у слабо легуваному алмазі спостерігаються напівпровідникові властивості, при цьому вентильний ефект алмазних напівпровідникових електродів проявляється в асиметрії піків окислення і відновлення речовин для одноелектронних реакцій. Зі збільшенням концентрації легуючих речовин алмаз стає «металопоподібними», і реакції більш зворотними.

Технологія Лангмюра-Блоджетт для формування конденсованих мономолекулярних плівок органічних сполук

Технологія ЛБ дозволяє отримати моно- і мультишарові високоорганізовані плівки з контрольованою товщиною, орієнтацією і високою поверхневою щільністю люмінесцентних центрів. Однак існуючі найбільш ефективні електрохемілюмінофори, наприклад, антраценового типу, або металоорганічні компле-

З вольтамперограм (рис. 9) видно, що зразок АПП №09 з нелегованої ta-C покриттям характеризується: великою різницею амплітуд піків окислення і відновлення (амплітуда піку відновлення на 18% менше амплітуди піку окислення), різницею між піками в 750 мВ, нижчою щільністю струму порівняно з платиновим електродом. Це свідчить про низьку провідності покриття та/або енергетичні труднощі перенесення електрона на даному електродному матеріалі особливо для катодної фази.

Зразок АПП №08 з ta-C: N покриттям, отриманим шляхом осадження вакуумно-дугової вуглецевої плазми при тиску

кси не є амфифільними і не здатні самостійно утворювати однорідні і стабільні ленгмюрівські моношари на поверхні водної субфази і, таким чином, ЛБ плівки.

Одним з підходів до вирішення такої проблеми є створення ЛБ-плівок змішаних бінарних систем на основі термодинамічно стабільних амфифільних мономерних або полімерних сполук з іммобілізованими в них неамфифільними хемілюмінесцентними молекулами. Головна вимога до компонентів системи – здатність утворювати фазово-однорідну систему.

Під час розробки технології створення впорядкованих структур з рубреном і піридинієвим комплексом рутенію було враховано те, що ці електрохемілюмінофори мають протилежні властивості відносно розчинності у водному середовищі, тому і технологія створення впорядкованих структур на їхні основі буде різною. Крім того, для розробки такої технології необхідно враховувати основну вимогу – утворення фазово однорідної системи, що залежить як від властивостей електрохемілюмінофорів, так і від умов проведення ЕХЛ-досліджень в сенсорі, що розробляється, а саме вміст електроліту (розчинник, фоновий електроліт), матеріал електродів та умови електролізу. Враховуючи це, як ленгмюрогенні матриці використано відомі ленгмюрогенні як мономерні, так і полімерні сполуки – стеаринова кислота (СтК) і поліметилметакрилат (ПММА), досліджені умови їхнього формування та переносу моношарів на кварцові або скляні підкладки з прозорим струмопровідним шаром індію-олова оксида (ІТО), визначення люмінесцентних властивостей отриманих мультишарових ЛБ плівок і розробка на цій основі технології створення впорядкованих молекулярних структур з інкорпорованими електрохемілюмінофорами на підкладках з ІТО-електродами.

Технологія ЛБ-плівок системи ПММА/рубрен та СтК/рубрен

Площа проекції молекули рубрену, що розрахована для модельної структури для її просторової орієнтації, коли її базова площина є паралельною межі поділу вода/повітря, складає $1,25 \text{ нм}^2$, а коли нормально до межі поділу – $0,64 \text{ нм}^2$. Величина A , отримана з π - A ізотерм для системи ПММА/рубрен при концентрації рубрену більше 20% мольн. складає $0,36 \text{ нм}^2$. Це значення суттєво менше того, що мало би місце для нормальної орієнтації базової площини молекули рубрену в ПММА. Це вказує на можливість фазового розподілу в моношарах системи ПММА/рубрен з утворенням агрегатів з молекул рубрену. Разом з тим, відтворюваність і достатньо високе значення тиску колапсу вказує на те, що частина молекул рубрену розчинені у полімерній матриці і орієнтовані так, що тільки частина молекули рубрену (бокові бензолні групи) знаходяться між макромолекулами ПММА, а базова площина, внаслідок значної гідрофобності рубрену, виштовхується на поверхню моношару. Залежність площини на молекулу рубрену від концентрації рубрену в моношарі системи ПММА/рубрен і від поверхневого тиску дозволяє зробити висновок, що просторова орієнтація молекул рубрену в моношарі може контролюватися саме цими параметрами.

Площа на молекулу рубрену в моношарі системи стеаринова кислота/рубрен (СтК/рубрен) для концентрації хемілюмінофору менше 20% (мольн.) складає приблизно $0,76 \text{ нм}^2$. Порівняно з системою ПММА/рубрен – це значно більше. Тому можна припустити, що іммобілізація молекул рубрену, їхня про-

сторова орієнтація в моношарі СтК/рубрен відрізняється від системи ПММА/рубрен. У першому випадку молекули хемільноінофору розташовані своєю базисною площиною між алкільними радикалами молекул стеаринової кислоти. Зменшення площі на молекулу, що має місце при збільшенні концентрації рубрену в системі СтК/рубрен (таблиці 1 і 2), також як і для системи ПММА/рубрен, обумовлено агрегацією молекул рубрену. Тиск колапсу у ленгмюрівських моношарах системи СтК/рубрен значно вищий за тиск для ПММА/рубрен (рис. 10, 11). Коефіцієнт стиснення моношарів знижується при збільшенні поверхневого тиску, і в інтервалі значень $\pi = 12 \div 19$ мН м⁻¹ (ПММА/рубрен) і $\pi = 25-50$ мН м⁻¹ (СтК / рубрен) фазовий стан моношарів подібний до рідиннокристалічного. Моношари систем ПММА/рубрен і СтК/рубрен при оптимальній концентрації рубрену (20% моль) стабільні на поверхні субфази і переносяться на кварцові і струмопровідні ІТО підкладки з коефіцієнтом переносу, близьким до одиниці.

Визначення факторів отримання однофазних ленгмюрівських моношарів дозволило виконати дослідження умов створення багатошарових ЛБ плівок з бінарних систем ПММА / рубрен і СтК / рубрен. Знайдено, що коефіцієнт перенесення моношарів на прозорі кварцові підкладки для системи ПММА / рубрен забезпечує метод горизонтального ліфту. Оптимальний тиск, за якого здійснювалось нанесення моношарів на підкладку, становив 18 мН/м. Для системи СтК/рубрен найбільш оптимальним є метод вертикального ліфту, а тиск

Табл. 1. Характеристика моношарів бінарних систем ПММА / рубрен для різних концентрацій рубрену в моношарах

C _{руб.} , моль.%	Стисливість, δ , м/мН			A ₁₂ , нм ²	π_k , мН/м	A _{руб.} , нм ²
	$\pi=7$, мН м ⁻¹	$\pi=12$, мН м ⁻¹	$\pi=18$, мН м ⁻¹			
0	0,140	0,014	0,031	0,18	0,26	-
10	-	0,059	0,021	0,21	0,20	45
20	0,400	0,021	0,034	0,22	0,20	36
30	0,063	0,048	0,039	0,18	0,22	18,4
50	0,053	0,035	0,054	0,17	0,29	15

Табл. 2. Характеристика моношарів бінарних систем СтК/ рубрен для різних концентрацій рубрену в моношарах*

C _{руб.} моль.%	Стисливість, δ , м/мН			A ₁₂ , нм ²	π_k , мН/м	A _{руб.} , нм ²
	$\pi = 5$, мН м ⁻¹	$\pi = 15$, мН м ⁻¹	$\pi = 30$, мН м ⁻¹			
10	0,074	0,019	0,013	0,22	58	0,66
20	0,039	0,024	0,006	0,32	58	0,76
30	0,173	0,017	0,011	0,32	55	0,56
50	0,059	0,005	0,005	0,24	46	0,27
0	0,072	0,019	0,044	0,20	58	-

* A_{руб.} – площа на одну молекулу рубрену в моношарі; C_{руб.} – концентрація (в мольн. %) рубрену в стеариновій кислоті, π_k – тиск колапсу, $\delta = -(1/A)(\partial A/\partial \pi)_T$, T – термодинамічна температура формування плівки.

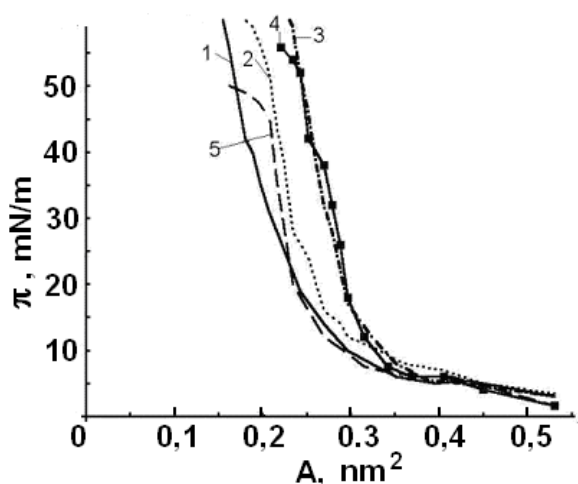


Рис.10 – π – A ізотерми бінарної системи ПММА / рубрен для концентрацій рубрену в моношарі: 1) 0%, 2) 10%, 3) 20%, 4) 30%, 5) 50% (мольн.)

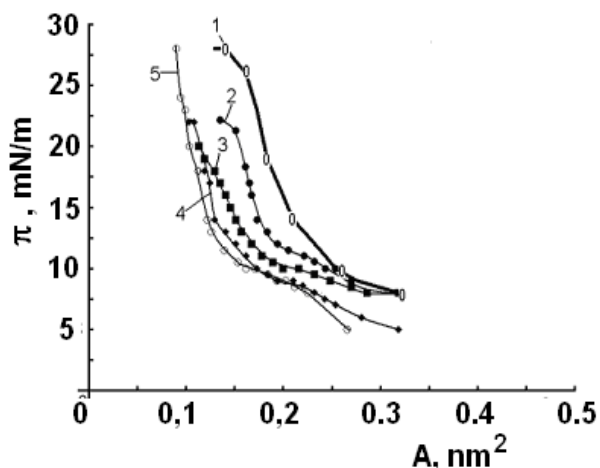


Рис. 11 – π – A ізотерми бінарної системи СтК / рубрен для концентрацій рубрену в моношарі: 1) 0%, 2) 10%, 3) 20%, 4) 30%, 5) 50% (мольн.)

перенесення становив 30 мН/м. Перед нанесенням моношарів підкладки з ІТО покриттям промивались у ізопропіловому спирті, хлороформі і воді. Кварцові підкладки – оброблялись у 35% розчині перекису водню при температурі 60°C і воді. Дослідження спектрів поглинання і люмінесценції рубрену в ЛБ плівці системи ПММА / рубрен, системи СтК / рубрен, а також розчину рубрену у хлороформі виявили наступні залежності. Вид спектрів відповідає описаному в літературі. Максимуми поглинання знаходяться при $\lambda_{\text{abs}} = 495\text{нм}$. Максимум люмінесценції рубрену в розчині хлороформу знаходиться поблизу $\lambda_{\text{lum}} = 559 \pm 1\text{нм}$, в той час як в ЛБ плівках двох систем – при $\lambda_{\text{lum}} = 555 \pm 1\text{нм}$. Малий гіпсохромний зсув, ймовірно обумовлений слабкою взаємодією молекул рубрену з матричними молекулами.

Встановлено лінійну залежність інтенсивності лінії люмінесценції рубрену від кількості перенесених на підкладку моношарів для обох систем. На цій основі зроблено висновок про незалежність коефіцієнта перенесення моношарів для обох систем від кількості попередньо перенесених моношарів. Встановлено, що зі збільшенням поверхневого тиску, за якого здійснюється перенесення моношарів на підкладку, зростає інтенсивність люмінесценції. Тобто, зі збільшенням поверхневого тиску поверхнева щільність молекул рубрену у моношарі, і тим самим, об'ємна щільність зростає. Встановлено, що з однаковою кількістю перенесених на підкладку моношарів інтенсивність люмінесценції для ЛБ плівок системи ПММА / рубрен приблизно у 2.5 рази більша, ніж для системи СтК / рубрен.

На підставі експериментальних робіт, а також комп'ютерного моделювання розміщення молекул електрохемілюмінофорів у ленгмюрогенних матрицях — стеаринової кислоти (низькомолекулярна сполука) і поліметилметакрилату (високомолекулярна сполука), проведений комплекс досліджень для отримання впорядкованих тонкошарових структур з електрохемілюмінофорами — рубреном і піридинієвим комплексом рутенію в ленгмюрогенних матрицях. На цій основі розроблений технологічний процес створення надтонких органічних

плівок з електрохемілюмінофорами на прозорих струмопровідних електродах. Технологічний процес включає такі основні операції:

Для плівок з рубреном процес включає:

1. Підготовку поверхні струмопровідних підкладок.
2. Підготовку сумісного розчину електрохемілюмінофору і поліметилметакрилату.
3. Нанесення сумісного розчину рубрен /поліметилметакрилат на поверхню бідистильованої води у ленгмюрівській установці.
4. Створення конденсованого ленгмюрівського моношару.
5. Послідовне перенесення методом Шефера ленгмюрівських моношарів на струмопровідні підкладки.
6. Просушування отриманих структур.

Для плівок з комплексом рутенію:

1. Підготовку поверхні струмопровідних підкладок.
2. Приготування водного розчину електрохемілюмінофору.
3. Приготування розчину жирної кислоти у неполярному розчиннику.
4. Нанесення розчину жирної кислоти на поверхню водного розчину комплексу рутенію у ленгмюрівській установці.
5. Формування конденсованого ленгмюрівського моношару на межі поділу вода/повітря.
6. Послідовне перенесення методом вертикального ліфту моношарів на струмопровідні підкладки.
7. Просушення отриманих структур у камері без доступу світла у повітрі при температурі $50^{\circ}\text{C} \pm 60^{\circ}\text{C}$.

Функціоналізація поверхні електродів наноматеріалами

Одним із методів функціоналізації поверхні електродів є хімічна пришивка наноматеріалів на їхню поверхню. Наведено опис розробленої технології функціоналізації поверхні електродів вуглецевими нанотрубками (роботи були проведені в лабораторії проф. Уве Ріттера, Технічному університеті м. Ільмінау, Німеччина). Для цього запропоновано використання хімічної обробки поверхні електродів, що використовує альфа-ліпоєву кислоту для організації ковалентної зшивки вуглецевої нанотрубки з матеріалом електрода (золотом), що функціоналізується.

Речовини, що мають тіолові групи, мають можливість самоорганізувати молекулярні плівки на поверхні золота. В дослідженні вирішувалася задача розробки технології, що використовує інші хімічні речовини, а саме (\pm) - α -ліпоєва кислота (також відому як: (\pm) -1,2-дитиолан-3-пентанова кислота, 6,8-дитиоктанова кислота, DL- α -ліпоєва кислота, DL-6,8-тіоктова кислота, Lip(S₂)).

Використовувався спеціально розроблений технологічний процес. Для його реалізації застосовувалися наступні речовини. В процесі модифікації розчином для хімічної обробки є ліпоєва кислота в етанолі, її концентрація становить 0,15 мг/мл.

Електродами слугували ситалові пластини з шаром золота, який отримано методом осадження з газової фази (товщиною в 5 мкм), що нанесено на підкла-

дку через підшар хрому (300 нм). Підкладки були попередньо нарізані на пластини 15мм×15мм і товщиною 0,6мм, що і слугували основою для подальшої модифікації.

Процедура модифікації складалася з наступних кроків.

1. Попередньо пластини промивали ацетоном та етанолом за допомогою ультразвукової обробки (10 хвилин).

2. Після промивання вологі субстрати негайно занурювали в розчин для хімічної обробки (етанольний розчин ліпоевої кислоти). Вони знаходились у розчині два дні при кімнатній температурі. Фіксації 1,2-дітіоланового кільця на поверхні золота здійснюється шляхом утворення зв'язків між атомами золота електрода з кожним атомом сірки в групі -S – S-, таким чином ланцюг пентанової кислоти розгорнуто у розчин. Його довжина сприяє наступній взаємодії з вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

3. На наступному етапі сухі субстрати занурювали на 3 хвилини в тіонілхлорид, SOCl_2 – це рідина в нормальному стані. Цей реагент часто використовується для заміни -ОН групи в карбоксильній групі на Cl. Процедура хлорування використовується для проведення наступної стадії організації хімічного зв'язку ВНТ з поверхнею електрода.

4. Після вилучення з попереднього розчину субстрати підсушували у повітрі протягом 10–30 с до випаровування залишків розчину. Потім його перенесли в розчин ВНТ- COOH у толуолі, де залишали на одну добу.

5. Після витримки в суспензії з ВНТ- COOH підкладки виймали з розчину. Для видалення надлишків ВНТ- COOH , що не прореагували з поверхнею електрода, їх промивали шляхом занурення у толуол і сушили на повітрі.

Під час розробки технології було виявлено наступні закономірності. Розподіл чорної фази ВНТ на деяких електродах пов'язано з розподілом SOCl_2 на електроді перед зануренням у розчин ВНТ. Тому просушення електродів перед зануренням до розчину ВНТ є важливим. Надлишок розчину для хлорування у

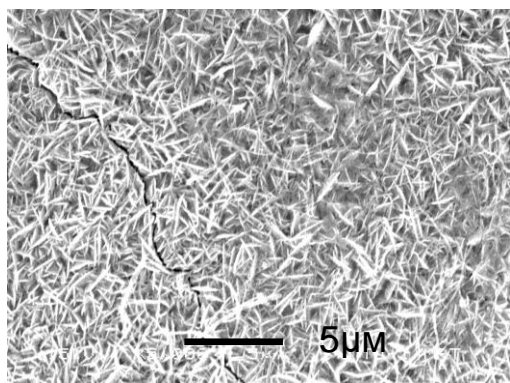


Рис. 12. СЕМ зображення поверхні золотого електрода, що модифіковано ВНТ (зображення отримано в Технічному університеті м. Ільмінау, скануючий електронний мікроскоп Hitachi S-4800 FE-SEM)

вигляді краплі може призвести до утворення зв'язків між нанотрубками за рахунок взаємодії з їх - COOH групами. Подальша взаємодія з поверхнею може бути ускладнена за рахунок накопичення внутрішніх сил натягу за рахунок додаткових поєднань нанотрубок. Для зменшення цього впливу слід зачекати випаровування тіонілхлориду з поверхні електродів перед зануренням електрода до розчину з ВНТ.

Використання суспензії ВНТ- COOH з меншою варіативністю довжини дозволило отримати більш щільну плівку з меншою кількістю дефектів (рис. 12).

Отже, запропонована технологія модифікації золотої частини мікроелектродів є

можливою із застосуванням нового реагенту ліпоєвої кислоти.

У четвертому розділі розглянуто теоретичні та практичні аспекти реєстрації оптичного випромінювання з фотонних сенсорів. Наведено доробок автора, що включає як теоретичні, так і практичні результати, що реалізовано у вигляді відповідного обладнання для реєстрації оптичного випромінювання від сенсорів за допомогою давачів кольору, фотоелектронних помножувачів у струмовому режимі та режимі лічби імпульсів, реєстрації випромінювання за допомогою камер ПЗЗ та КМОН.

Реєстрація оптичного сигналу сенсорів за допомогою сенсорів кольору

Одним з методів, що є конкурентним до спектроскопічного у визначенні кольорових координат світла, є порівняння випромінювання, що досліджується, зі зразком, отриманим шляхом суміші трьох спектрально чистих кольорів. Іншим методом є проведення досліджень за допомогою трьох світлоперетворювачів, що мають різну спектральну чутливість.

Виміри кольорових координат випромінювання, без дослідження його спектра, проводять у колориметрах за допомогою вимірювання світлового потоку, що проходить через систему спеціальних світлофільтрів, які виділяють з нього червону, зелену та синю спектральні складові (для визначення кольорових координат RGB). Така конструкція значно здешевлює вартість колориметра порівняно зі спектрофотометром. Безумовно, це відбивається на адекватності результатів, отриманих під час дослідження на колориметрі, відповідно це зменшує діапазон його використання. Однак, за умови проведення калібрування та побудови градуювальних характеристик можливо досягнення високих метрологічних показників та отримання точних і достовірних даних.

Досягнення у мініатюризації оптичних перетворювачів дозволили створити у цій області новітні оптичні елементи – датчики кольору. Структурно ці елементи є матрицю фотодіодів, що розміщені на одному кристалі, та вкриті системою оптичних фільтрів, які дозволяють проводити оптичні дослідження у певній спектральній смузі. Найчастіше за систему кольорових досліджень обирається RGB-система з оптичними фільтрами на відповідні діапазони: червоного, зеленого, синього та канал без фільтрів (для деяких датчиків). Останній канал використовується для отримання загальної (інтегральної за спектром) інтенсивності оптичного сигналу.

На сучасному ринку радіоелектроніки датчики кольору представлені двома компаніями – Hamamatsu та Avago, обидві є лідерами у побудові оптичних перетворювачів. Попит у дешевих та надмініатюрних сенсорах, що інтегрують у собі можливості дослідження інтенсивності оптичного сигналу у кольоровому форматі RGB є постійно зростаючим.

Реєстрації оптичного сигналу сенсорів за допомогою фотоелектронного помножувача.

Визначення надслабких оптичних сигналів є складною задачею, що досі вирішується насамперед шляхом використання фотоелектронних помножувачів (ФЕП). Їхнє застосування можливо в двох режимах включення, що відрізня-

ються первинним каскадом підсилення та методом подальшого детектування сигналу, у струмовому та лічильному режимах.

Головною перевагою ФЕП є високий коефіцієнт посилення сигналу, який визначає широкий спектр їх застосування. Цей тип датчика може продемонструвати до 10^7 разів посилення сигналу, що недосягне іншими пристроями. Вихідний сигнал ФЕП помножується на фотострум у диодній системі ФЕП, тому його перетворення в напругу за допомогою трансїмпедансного підсилювача є простим рішенням для інтеграції датчика у вимірювальну систему. Характеристики феноменального посилення ФМТ достатньо для отримання вихідного електричного сигналу, який можна виявити в результаті однофотонної адсорбції фотокатодом. Цей режим роботи називається режимом підрахунку фотонів. Тут є кілька достатніх зауважень: випромінювання не збирається повністю ФЕП, і не кожна фотонна взаємодія з фотокатодом виробляє фотоелектрон. Ефективність збору датчика та квантова ефективність фотокатодного матеріалу описують ці процеси. Статистика генерації імпульсів пов'язано з конструкцією ФЕП, для реєстрації окремих фотонів намагаються отримати виріб, що відповідає розподілу Пуассона. На ньому базується оцінка рівня шуму, що буде розглянуто нижче.

Проведено порівняння цих двох методів реєстрації сигналу та запропоновано відповідний комплекс обладнання для реєстрації оптичного випромінювання як в струмовому режимі (прилад «Spark»), так і в режимі лічби імпульсів (прилад «Pulsar»), що будуть розглянуті в п'ятому розділі.

Для порівняння методів реєстрації слабкого світла за допомогою ФЕП, можна спростити формулювання до проблеми досягнення того ж самого рівня невизначеності у реєстрації сигналу. Досягти роздільної здатності одного фотона можна різними методами, найвищий рівень відношення сигнал-шум описує лічильний режим. Інші методи потребують більшого обсягу вимірювань, тому вони менш точні, якщо час їхнього вимірювання порівнянний, або повільніші, для отримання рівня невизначеності. Оцінка переваги лічильного режиму над струмовим режимом має квантову ефективність 1,2. Математична формалізація обробки сигналів може бути здійснена шляхом аналізу наступних виразів.

Струмовий режим реєстрації характеризується відношенням сигнал/шум

$$\text{SNR} = \frac{I_{ph}}{\sqrt{2eNFB(I_{ph} + 2(I_b + I_d))}}, \quad (1)$$

де I_{ph} – фотострум, що виникає внаслідок опромінення ФЕП, e – заряд електрона, NF – коефіцієнт шуму ФЕП, B – полоса пропускання вимірної системи, I_b – струм фотокатода внаслідок фонового опромінення, та I_d – струм фотокатода у темряві (без опромінення).

У режимі лічби фотонів відношення сигнал-шум описується формулою:

$$\text{SNR} = \frac{N_S \sqrt{T}}{\sqrt{2(N_S + 2(N_b + N_d))}}, \quad (2)$$

де N_S – потік імпульсів/с, що виникає в наслідок опромінення ФЕП, N_b – потік імпульсів/с внаслідок фонового опромінення, та N_d – потік імпульсів/с у темряві (без опромінення), T – час виміру.

Припустимо, наступні параметри вимірювальної системи для порівняння цих двох режимів роботи ФЕП. $B = 1$ Гц відповідно $T = 1/2B = 0,5$ с. Різниця між цими виразами зводиться до коефіцієнта шуму NF . Таким чином, режим підрахунку фотонів є кращим, тому що дискримінатор ефективно видаляє компонент шуму від темного струму з вихідного сигналу ФЕП. Крім того, схема підрахунку фотонів вільна від витоку постійного струму протягом тривалого часу вимірювання. Це усуває шуми попереднього підсилювача, оскільки їх також заглушує дискримінатор.

Цей ефект, отриманий внаслідок використання дискримінатора в інтерфейсному ланцюзі в схемі підрахунку імпульсів, є привабливим. Інші режими роботи ФЕП менш ефективні для отримання високого відношення сигнал-шум для слабких оптичних потоків.

Оскільки вирази для відношення сигнал-шум демонструють різницю між режимами лише в NF (коефіцієнті шуму), важливе розуміння фізичної сутності його виникнення у формулі. Цей коефіцієнт відповідає впливу системи диодів на реакцію ФЕП, тобто коефіцієнт підсилення (розмноження електронів) у ФЕП. Цей шум пов'язаний з нестабільністю коефіцієнта помноження ФЕП. Дискримінатор достатньо ефективно вирішує цю проблему. Однак у вимірювальному каналі є шуми, пов'язані з фотокатодом, в обох режимах. Тривалий час експозиції для накопичення сигналу або багаторазових повторень для експерименту дозволяє досягти рівня роздільної здатності сигналу до одного фотона з певною надійністю в обох схемах.

Ефективне заглушення шумів ФЕП вимагає точних налаштувань дискримінатора, відповідно до статистики генерації імпульсів, що спостерігається для певного ФЕП. Використання готових модулів ФЕП з імпульсним виходом дозволяє уникнути процесу дослідження статистики генерації імпульсів, оскільки обґрунтовані настройки були проведені виробником у ході виробництва модуля.

Зниження рівня шуму не таке велике, але довготривала стабільність режиму підрахунку фотонів покращує повторюваність вимірювань. У режимі лічби імпульсів стабільність досягається відсіканням повільних процесів, що включають коливання та дрейф. Амплітудний дискримінатор у схемі інтерфейсної електроніки ФЕП ефективно усуває шуми, що генеруються на внутрішніх каскадах ФЕП. Нормалізація імпульсів робить інтерфейсну електроніку нечутливою до зміни амплітуди імпульсів (у певних межах). Робота імпульсного сигналу робить можливим обмеження полоси пропускання, коли варіація сигналу незначна, але присутній шум.

Реєстрація акту взаємодії з детектором відбувається в спектральній області імпульсів. Водночас щільність потоку імпульсів зберігає зв'язок з низькочастотною складовою сигналу, тому імпульсна обробка сигналу не вносить спотворення. Переваги режиму підрахунку фотонів ФЕП компенсують складності інтерфейсної електроніки для режиму лічби імпульсів.

Використання ПЗЗ та КМОН матриць та ЕХЛ мікроскопія.

Аналіз зображень на основі електрохімілюмінесценції (ECL) є перспективним методом. Його застосування не обмежується дослідженнями окисно-

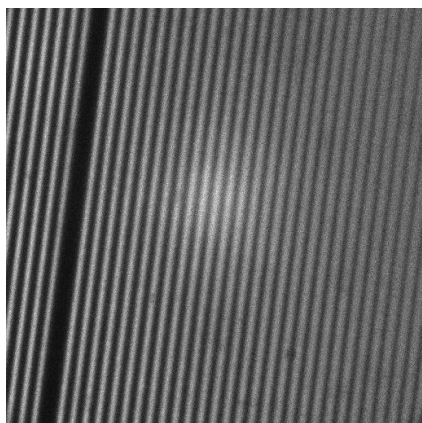


Рис. 13. Фотографія ЕХЛ сенсора з матрицею електродів (крок решітки 50 мкм), розчин 0.1 мМ біпіридилу рутенію з 1 мМ ТПА, фосфатний буфер рН=7.0.

відновлювальних властивостей електродів, а дозволяє проводити вивчення кінетики електрохімічних реакцій. Також швидко розвивається технологія аналізу з високою просторово-часовою роздільною здатністю, високою пропускну здатністю та візуалізацією. Порівняно з іншими мікроскопами, ЕХЛ мікроскопія не потребує оптичного збудження у візуалізації, отже підхід позбавлений фонових шумів, що призводить до можливості отримати низьку межу визначення. В роботі розглянуто проаналізовані та систематизовані роботи, що використовують метод ЕХЛ для мікроскопічних досліджень різноманітних об'єктів. Сформульовано основні принципи візуалізації за допомогою явища ЕХЛ, розібрана його специфіка та надані рекомендації стосовно розробки сенсорних систем за цією технологією.

Обговорено перспективи подальшого використання ЕХЛ мікроскопії. Наведені результати (рис.13) отримання ЕХЛ зображень сенсорних мікроелектродних структур за допомогою високочутливого фотодетектора типу EM-CCD Princeton Instruments ProEM HS 512BX3. На зображенні продемонстровано сенсорний елемент для мультиплексного ЕХЛ аналізу. Один з електродів адресно відключено, що відбивається на зображенні відсутністю емісії і відповідно темною ділянкою.

Також в роботі досліджена концепція використання мультипиксельного багатоканального кольорового методу реєстрації ЕХЛ випромінення від ЕХЛ сенсорів за допомогою КМОН фотокамери.

За результатами досліджень в цьому розділі продемонстровано переваги використання ФЕП в режимі лічби імпульсів для отримання максимальної чутливості на мінімальній межі визначення сенсорної системи, наведено рекомендації щодо оптимальних умов реєстрації оптичного випромінення для КМОН та CCD камер, що є перспективним напрямком багатоканальних сенсорних систем.

П'ятий розділ присвячено опису розроблених аналітичних систем для дослідження та прикладного використання технологій, що наведено в попередніх розділах: колориметр «С 1001», комплекс для ЕХЛ досліджень «ЕЛАН-3D», апарат «Spark» для інтеграції ФЕП до сенсорних систем, швидкісний лічильник імпульсів «Pulsar», експериментальне обладнання для проведення досліджень методами надшвидкої вольтамперометрії та ЕХЛ. Обговорено структуру аналітичного обладнання, взаємодію складових елементів кожного приладу, особливості використання відповідних детекторів та їх інтеграцію до сенсорних систем.

Колориметр «С 1001»

У даній роботі проведено розробку колориметра на базі датчика кольору S9037 від Hamamatsu Photonics, що на матриці оптичних перетворювачів

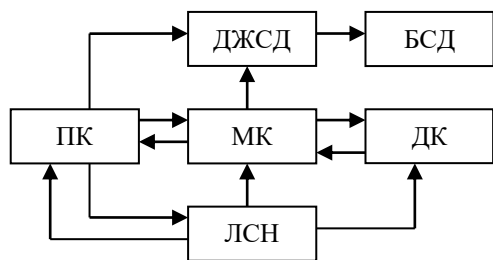


Рис. 14. Структурна схема колориметра: МК – мікроконтролер, ПК – персональний комп’ютер, ЛСН – лінійний стабілізатор напруги, ДК – датчик кольору, БСД – блок світлодіодів.

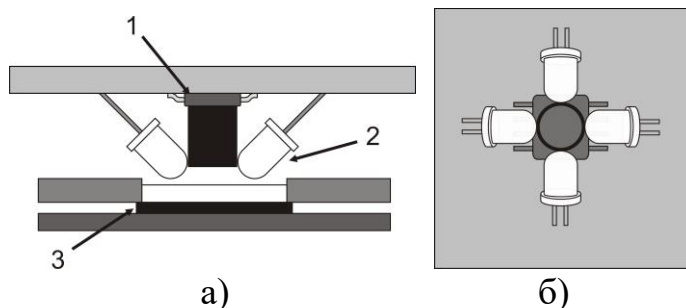


Рис. 15. Схема розміщення сенсора кольору та світлодіодів освітлення в колориметрі «С1001»: 1 – сенсора кольору, 2 – світлодіод, 3 – зразок.

(площею $0,32 \text{ мм}^2$) має оптичні фільтри на діапазони для червоного, зеленого та синього спектрів з спектральною областю чутливості $400\div 720 \text{ нм}$. Окрім цього датчик кольору включає до своєї структури попередні підсилювачі для трьох каналів кольору, 12-бітний АЦП та цифровий модуль, що керує процесом вимірювання та реалізує цифровий інтерфейс.

Структурну організацію колориметра, що розроблено у даній роботі, наведено на рис. 14. Для підсвічування зразка 3 використовується схема рис. 15 (а – вигляд з боку, б – вигляд знизу) у вигляді блоку з чотирьох світлодіодів 1 з вузькою діаграмою спрямованості, розташовані з чотирьох сторін від датчика та спрямовані під кутом у 45° до зразка. Датчик кольору 2 розташовується між світлодіодами на відстані у 7 мм від поверхні зразка, що досліджується. Для додаткового захисту від частки бокового випромінювання світлодіодів сенсору використано непрозорий циліндричний екран. Вибір даної вимірювальної системи відповідає вимогам Міжнародної комісії з освітлення та рекомендаціям з використання датчика кольору.

Для живлення світлодіодів до складу колориметра входить імпульсне джерело живлення підвищуючого типу, виконане за бустерною схемою DC-DC конвертера. Оскільки живлення колориметра здійснюється безпосередньо від шини USB, основними вимогами, що висуваються до нього, є висока ефективність, низькі шуми, стабільність.

Прилад призначено для проведення кольорових досліджень твердих об’єктів, наприклад, різноманітні індикаторні тест-системи для хімічного аналізу біологічних проб.

Комплекс для ЕХЛ досліджень «ЕЛАН-3D».

Для проведення електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень проведено розробку програмно-апаратного комплексу ЕЛАН-3d, структурна схема якого наведена на рис. 16. До апаратного забезпечення комплексу входять три основних модулі: модуль керування електрохімічними та оптичними вимірюваннями, персональний комп’ютер та плата вводу-виводу інформації. Керування комплексу ЕЛАН-3d здійснюється за допомогою персональ-

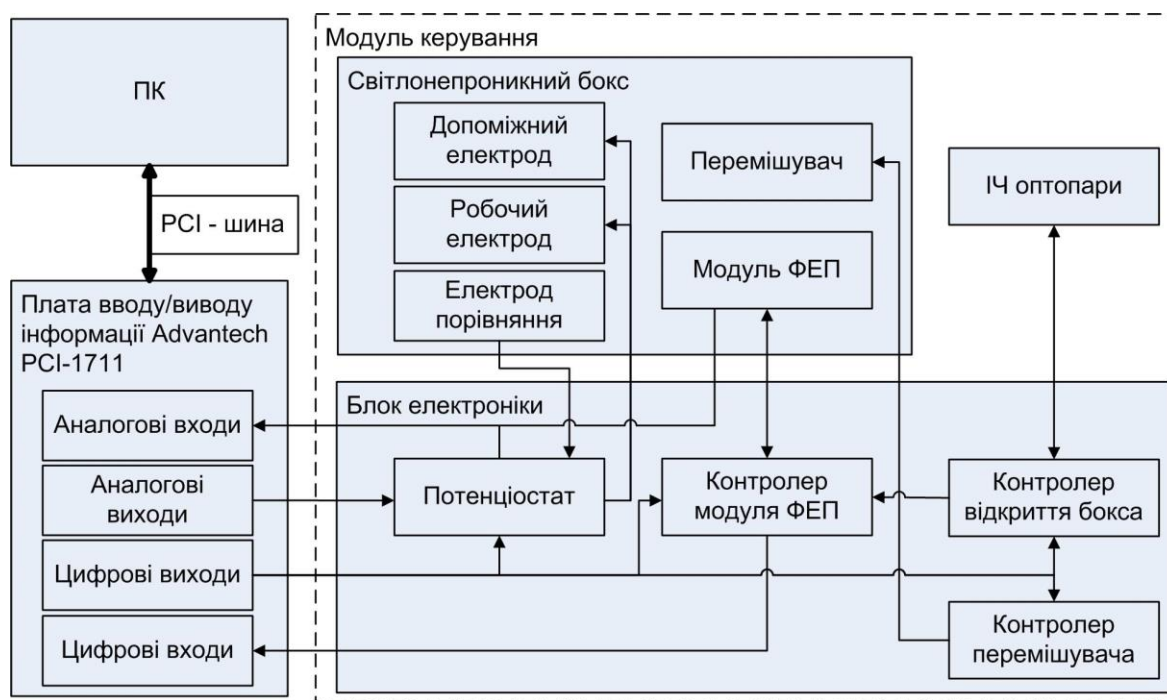


Рис. 16. Структурна схема ЕХЛ-аналізатора ЕЛАН-3d

ного комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням та розміщеної на PCI шині плати вводу-виводу інформації PCI-1711 фірми Advantech Co., Ltd. За допомогою інтерфейсного кабелю плату поєднано з модулем керування.

До основних технічних характеристик комплексу належить можливість роботи з триелектродною ЕХ- або ЕХЛ-ячейкою, здійснювати поляризацію допоміжного електроду в діапазоні ± 10 В струмом до 10 мА, при цьому забезпечується дискретизація зміни потенціалу в 1 мВ. Використання чутливих операційних підсилювачів з МОН-транзисторами на вході забезпечує вимірювання аналітичного струмового сигналу, що проходить через ячейку, від 1 пА. Це дозволяє здійснювати високоточне потенціостатування ячейки, що є важливим у дотриманні відповідності аналітичної техніки до обраних ЕХ- та ЕХЛ-методик. Використання модуля ФЕП дозволяє проводити дослідження оптичного сигналу з динамічним діапазоном до 7 порядків величини (70 дБ), при цьому максимальна чутливість фотокатода сягає значення 78 мА/Вт при 680 нм. Завдяки цьому є можливість досліджувати широкий спектр аналітичних реакцій, що супроводжуються як високим, так і слабким рівнем випромінювання оптичного аналітичного сигналу.

Важливою особливістю комплексу є наявність світлозахисного боксу, де розміщується кварцова ячейка у спеціальній системі кріплення, роз'ємні для підключення електродів ячейки, модуль ФЕП на рухомій підставці, система газогонів для підведення захисної аргонової атмосфери до ячейки. Система кріплення електродів виконана у вигляді ексцентричних зажимів для швидкого встановлення електродів різної товщини та конфігурації. Необхідність в цьому зумовлена потребою у дослідженнях різних електродів, що мають плоску конструкцію, яка найбільш зручна в ході побудови тонкошарових сенсорів.



Рис. 17. Зовнішній вигляд приладу «Spark»
(зліва – фронтальна панель, справа – задня панель)

Апарат «Spark» для інтеграції ФЕП до сенсорних систем

Розроблений пристрій містить такі основні блоки: перетворювач струму в напругу, фільтр низьких частот Баттерворта 2-го порядку, джерело високої напруги, два мікроконтролери, передня панель управління і задня панель із роз'німами, блок живлення. Взаємодія агрегатів показано на блок-схемі апарату «Spark» (рис. 17). Всі елементи розміщуються в маленькому металевому корпусі. Також можливо незалежне використання розробленого приладу як джерела високої напруги або трансїмпедансного підсилювача з вихідним фільтром низьких частот.

Структура апарата наведена на рис. 18. Робота апарата контролюється двома незалежними мікроконтролерами ATmega16 (Atmel-Microchip Co.).

Мікроконтролер МК 1 відповідає за зчитування стану кнопок, індикацію режиму роботи світло діодами, перемикає контури зворотного зв'язку у фільтрі та перетворювач струму в напругу для встановлення робочих параметрів. Мікроконтролер МК 2 керує джерелом високої напруги відповідно до налаштувань, отриманих за допомогою прикріплених кнопок управління. Стан роботи джерела високої напруги відображається на семисегментному індикаторі та світлодіоді.

В приладі реалізовано послідовне вмикання живлення, по-перше, контуру керування на основі цифрового потенціометра, а потім високовольтного блоку живлення за допомогою КМОН реле, що запобігає неконтрольованій появі високої напруги на виході приладу. Тому ФЕП буде гарантовано вимкнено під час увімкнення «Spark».

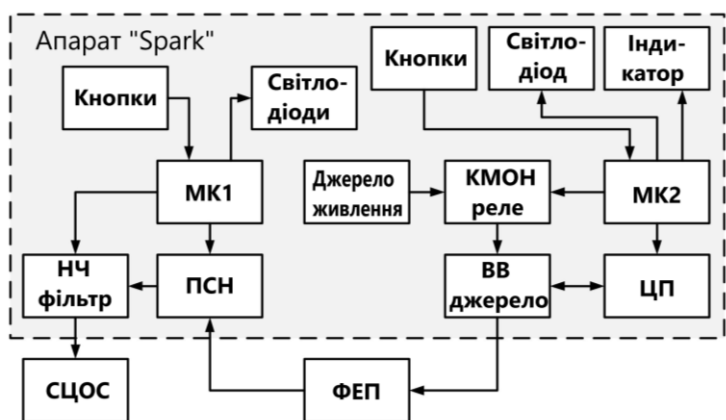


Рис. 18. Структурна схема пристрою «Spark»

Реалізована у розробленому пристрої обробка сигналу дозволяє досягти його цілісності. Простота оперативного управління полегшує його використання. Адаптивність у зміні параметрів роботи робить можливим його інтеграцію з багатьма електрохімічними аналізаторами. Для аналізу сигналу ЕХЛ сенсора в роботі

проведено інтеграцію у вимірну систему електрохімічного аналізатора CHI 800С від CH Instrument та ФЕП CR-105 від Hamamatsu Photonics за допомогою розробленого апарату.

Швидкісний лічильник імпульсів «Pulsar»

Під час розробки швидкісного лічильника було використано сучасні підходи, що базуються на принципах підвищення інтеграції, мініатюризації, енергоефективності та швидкодії, що забезпечуватиме роботу в режимі реального часу. Отже як базовий елемент системи (рис. 19) було обрано високоінтегрований мікропроцесор (МП) ARM ST32F407VGT6Z. Особливостями останнього є не тільки наявність швидкісних портів вводу-виводу та модуля Hi-Speed USB інтерфейсу, а й можливість реалізації аналогового інтерфейсу на базі вбудованого 12-бітного ЦАП з максимальною швидкодією понад 10^6 перетворень/с. Таким чином, більшість елементів розробленого швидкісного лічильника, є вбудованими елементами МП, зовнішніми елементами залишилась тільки частина зовнішніх компонентів для забезпечення роботи МП та активного фільтра 6-го порядку Баттерворта для вихідного аналогового сигналу. Лічильник «Pulsar» повністю сумісний з USB 2.0 і підключається в режимі «Full-Speed» через гальванічно ізолюваний інтерфейс до ПК. Подвійна буферизація з багаторівневою системою переривань усуває ситуації втрати імпульсів або наявності «мертвого часу» у вимірах.

Управління комплексом можливо як через спеціалізоване ПЗ, так і команди ASCII формату, що передаються через віртуальний послідовний порт. Це забезпечує програмну сумісність і можливість інтеграції комплексу в спеціалізовані програмні середовища з підтримкою послідовних комунікаційних портів.

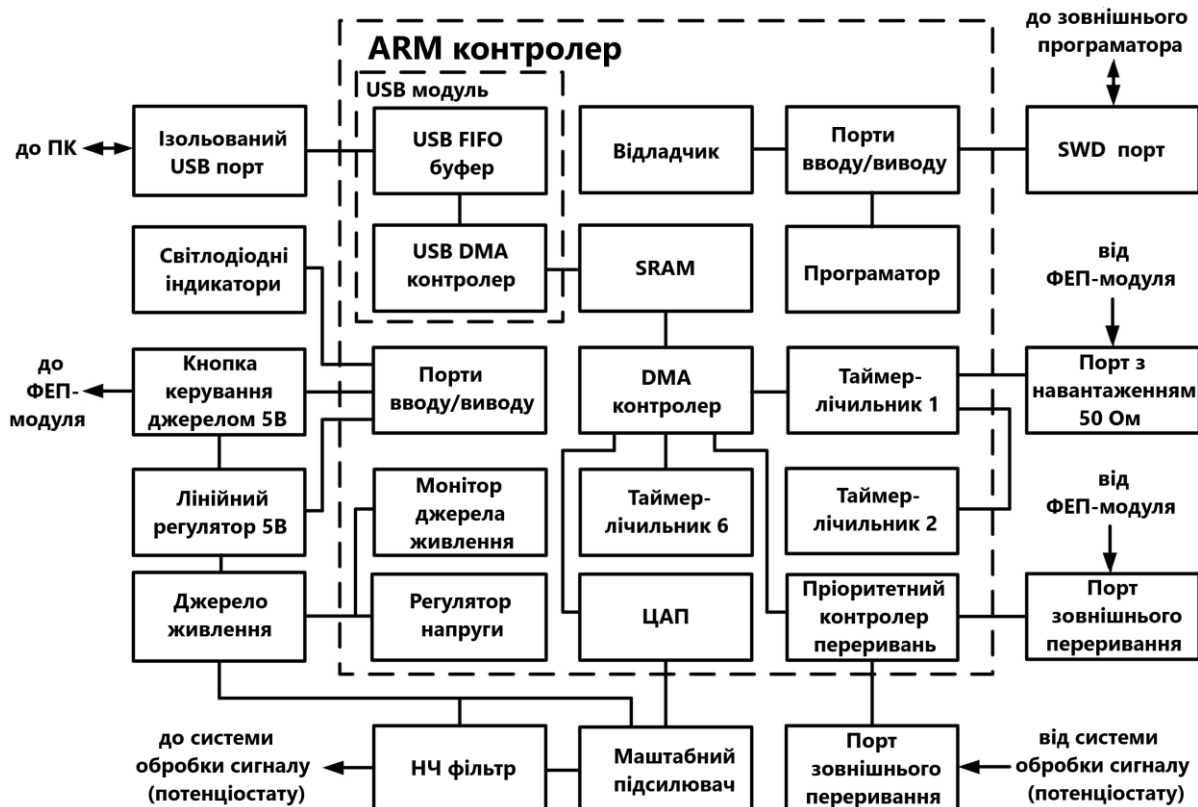


Рис. 19. Структурна схема приладу «Pulsar»

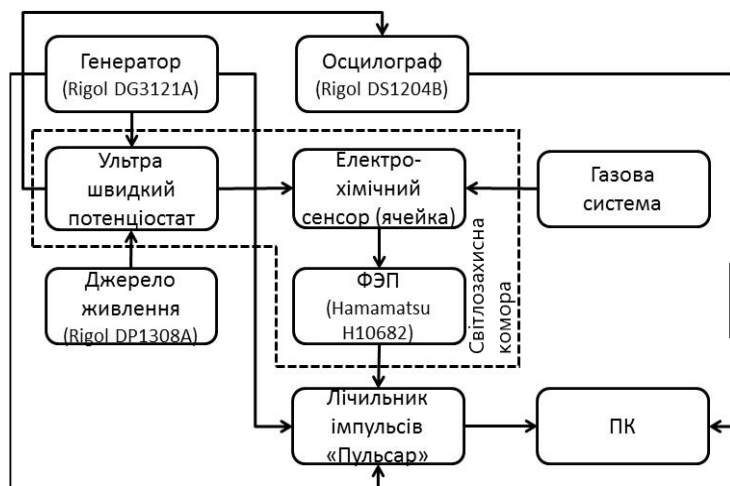


Рис. 20. Структурна схема драйвера електрохімічного сенсора

більність коефіцієнта підсилення, підвищення лінійності вихідної характеристики, швидкодії оптичного каналу, зменшення межі реєстрації оптичного сигналу. Даний комплекс повністю сумісний з продукцією Hamamatsu Photonics, а також іншими датчиками (сенсорами), вихідним сигналом яких є імпульси.

Експериментальне обладнання для дослідження методами надшвидкої вольтамперометрії та ЕХЛ

Для проведення ЕХ та ЕХЛ досліджень в режимі надшвидкої розгортки потенціалу в роботі проведена розробка експериментальної установки, структурна схема якої наведено на рис. 20. Для генерації імпульсів збудження та реєстрації відгуку системи використано генератор сигналів довільної форми, що працює за принципом прямого цифрового синтезу Rigol DG3121A, спільно з чотирьох каналним цифровим осцилографом Rigol DS1204B. Полоса пропускання та швидкодія збору даних 10^9 вибірок/с забезпечують можливість для вивчення електрохімічних та електрохемілюмінесцентних процесів на електродах з наносекундною роздільною здатністю. Програмно-апаратний комплекс реєстрації фотонів на базі цифрового USB лічильника «Pulsar» є основою для інтеграції фотометричного та електрохімічного обладнання для забезпечення методу електрогенерованої хемілюмінесценції. Зовнішній вигляд експериментальної установки наведено на рис. 21. Розроблена конструкція може знайти застосування у вирішенні прикладних задач, як наприклад аналіз швидких процесів в електрохімії, дослідження наноструктур.

В шостому розділі розглянуто застосунки розроблених технологій.

Дослідження властивостей мікроелектродів в режимі високошвидкісної лінійної розгортки потенціалу поляризації електрода

Для тестування можливостей потенціостата та мікроелектродів у режимі високошвидкісної лінійної розгортки потенціалу використовувався розчин з одно електронною парою іонів $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. Перетворення іонів $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ та $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ відбувається достатньо швидко та зворотно. Для тестування використовувався розчин з 1 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та 1 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з фоновим електролітом 0,1 М NaClO_4 . Електрохімічна ячейка складалася з циліндричного

Часова роздільна здатність сигналу для цифрового інтерфейсного виходу складає 10 мкс; для аналогового інтерфейсного виходу – 100 мкс. Це є істотним для реєстрації з високою часовою роздільною здатністю слабких світлових потоків ХЛ та ЕХЛ, біологічної спонтанної люмінесценції тканин й ін. Застосування ФЕП для реєстрації оптичного випромінювання в лічильному режимі дозволяє отримати такі переваги, як ста-

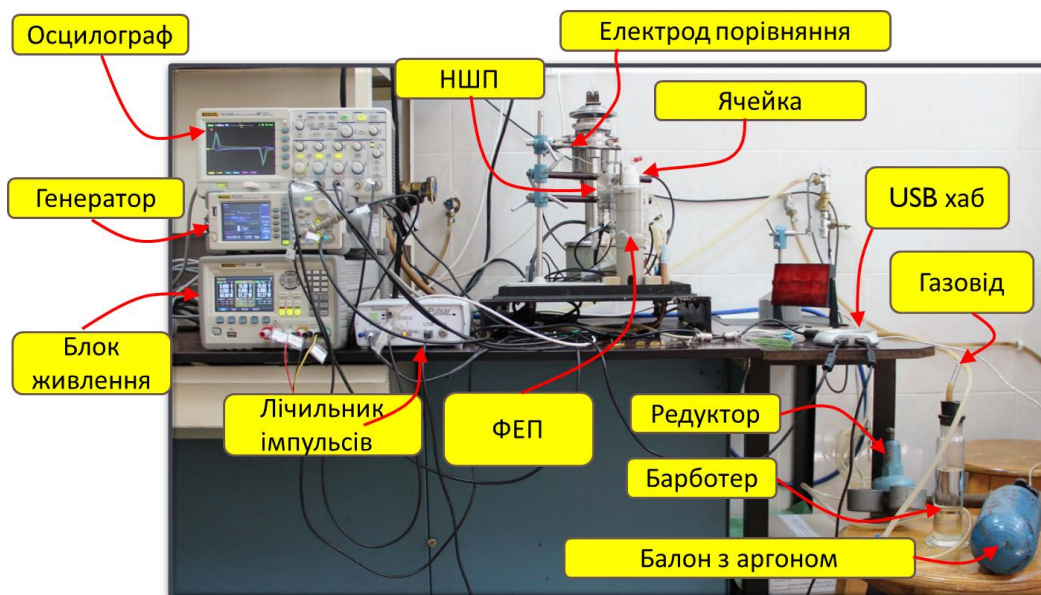


Рис. 21. Зовнішній вигляд експериментальної установки (ФЕП – фотоелектронний помножувач, НШП – надшвидкий потенціостат)

скляного стакану загального об'єму 10 мл, що заповнювався 5 мл розчину. Електродна система ячейки встановлювалася через отвори пробки з тетрафторетилену. Протиелектродом була циліндрична Pt фольга площею 400 мм^2 , електрод порівняння насичений Ag/AgCl підключався до ячейки через поліетиленовий капіляр. Робочий електрод був золотий мікроелектрод з радіусом 21 мкм.

На рис. 22 показано електрохімічний відгук для тестового розчину.

Зі збільшенням швидкості розгортки поляризації спостерігається підвищення амплітуди відгуку як для токових піків, так й для ємнісного струму. Зсув піків для процесів окислення та відновлення пов'язано зі зміною швидкості розгортки. *Дослідження властивостей мікроелектродів методом електрогенерованої хемілюмінесценції*

Для дослідження мікроелектродів методом ЕХЛ використовувалася експериментальна установка, що описано раніше, та наведено її структурну схему (рис. 20) та зовнішній вигляд (рис. 21) відповідно. Тестовий розчин складався з 0,1 мМ 9,10-діфенілантрацену в суміші розчинників ацетонітрилу та бензолу в об'ємному співвідношенні 4:1. До розчину було додано фоновий електроліт 0,5 М тетрабутіламонію перхлорат. Метод збудження електрогенерованої хемілюмінесценції: біполярна імпульсна вольтамперометрія. З потенціалами імпульсів відповідно -1,5 В та 1,5 В відносно хлор-срібного електрода порівняння. Результати дослідження у вигляді відповідних часових залежностей інтенсивностей випромінювання композиції, що досліджувалася, наведені на рис. 23, 24.

На рис. 24 додатково надано інформацію щодо сигналу збудження.

Результати дослідження ЕХЛ відбивають можливість проведення реєстрації в режимі швидкісного збудження на мікроелектродах. Привалювання появи сигналу на реверсі потенціалу до анодного процесу, свідчить про більшу стабільність катіонів дифенілантрацену. Тому вході синтезу аніонів в анодному циклі відбувається радикал рекомбінація з наступною стадією емісії світла.

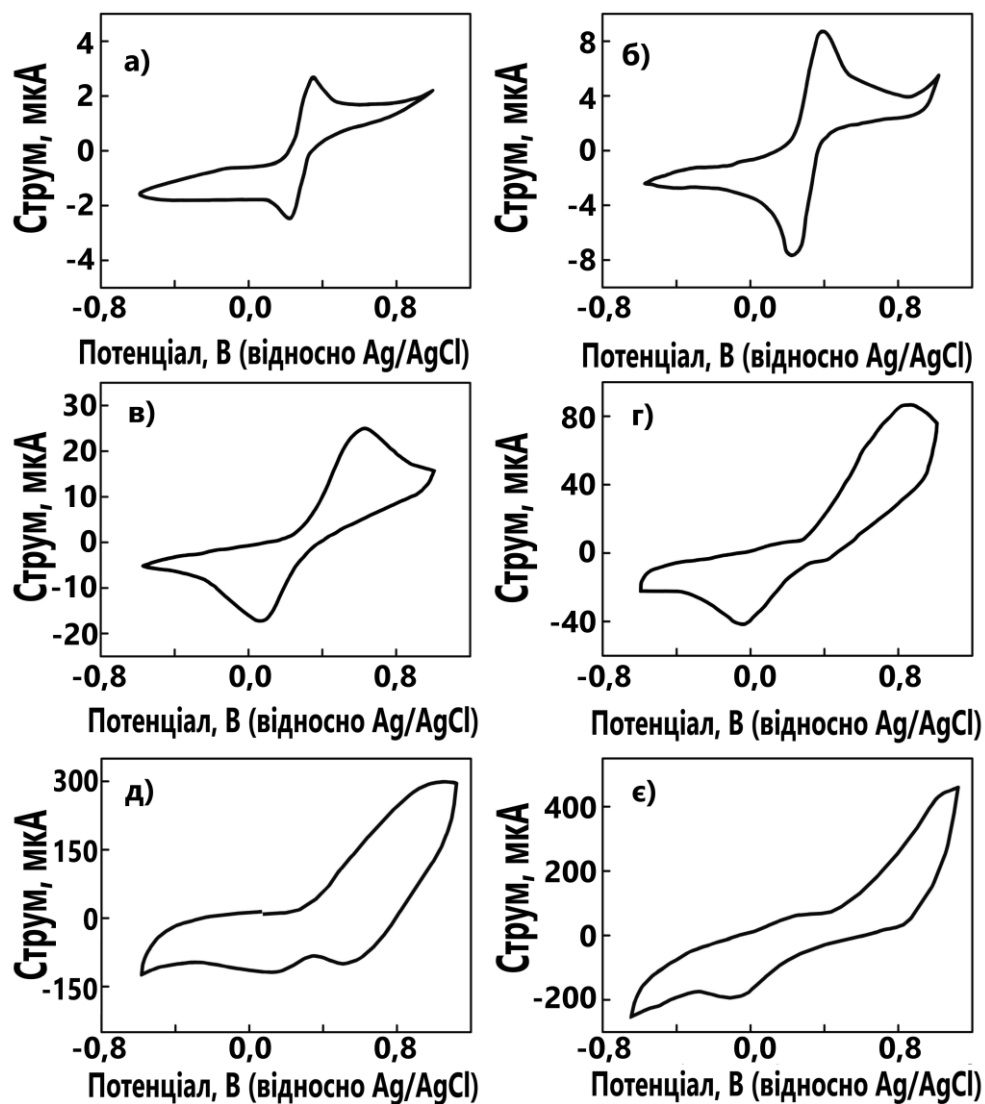


Рис. 22. Вольтамперні залежності для: $0,1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \text{ M KCl}$ у воді, швидкість розгортки потенціалу: 3,2; 32; 320; 3200; 320 000 V/s (на рисунках від а) до ф) відповідно.

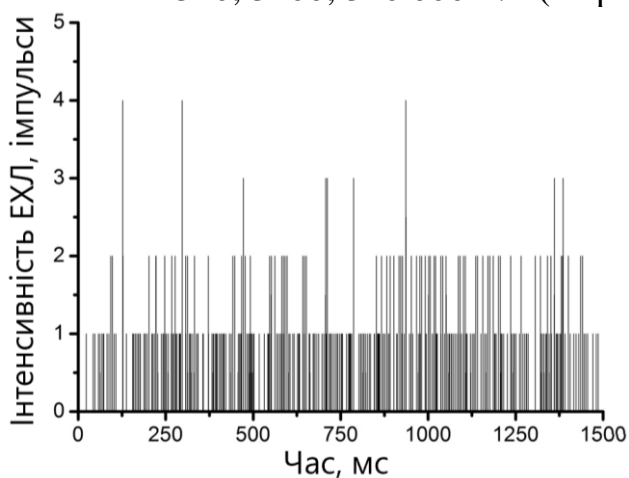


Рис. 23 – Часова залежність інтенсивності ЕХЛ для тестової композиції

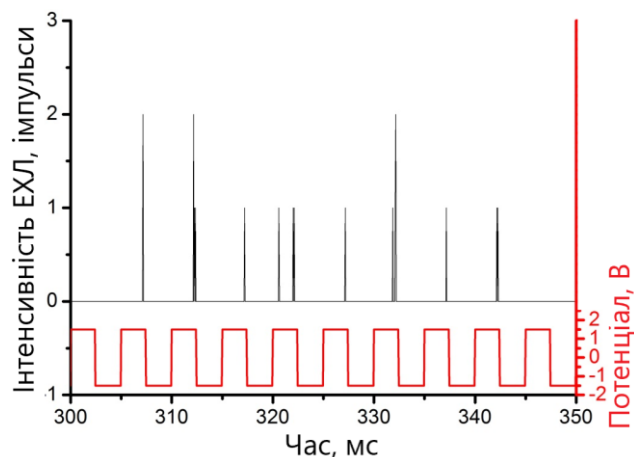


Рис. 24. Часова залежність інтенсивності ЕХЛ для тестової композиції у проміжку часу 300 – 350 ms , та сигнал збудження

Застосування нанотехнологічного перетворювача для активації ХЛ реакції

В роботі показано використання компактного, дешевого та малопотужного п'єзоелектричного ультразвукового перетворювач як генератор сонохемілюмінесценції (рис. 25). В роботі показано, що ультразвук, який продукується перетворювачем, сприяє утворенню активних форм кисню для запуску хемілюмінесцентної реакції. Самовипромінювання світла люмінолу в наслідок окислення його киснем повітря вкрай слабоінтенсивне. Однак емісія суттєво збільшується завдяки ультразвуковій обробці, та, навіть, може легко спостерігатися за допомогою смарт-телефону, що дозволяє візуально виявляти реакцію люмінолу без додавання сореагентів. У результаті досліджень розроблено метод сонохімілюмінесценції для візуального виявлення аскорбінової кислоти з лінійним діапазоном 1–40 мкМ та межею виявлення 0,35 мкМ. Крім цього, розроблено метод візуального виявлення супероксиддисмутази, який має лінійний діапазон 0,05–2,0 мкг/мл та межу визначення 0,018 мкг/мл (рис. 26).

Завдяки своїм перевагам за низькою вартістю, невеликими розмірами та низьким енергоспоживанням, розроблений активатор має великий потенціал для інтеграції його в сенсорні системи ХЛ аналізу для розробки портативних та одноразових аналітичних пристроїв, що підтримують принцип «тесту на місці».

Принцип «тест на місці» на прикладі визначення геміну.

Виготовлення простих, точних та зручних діагностичних приладів за принципом «тест на місці» є однією з найскладніших цілей в аналітичній галузі. Виявлення геміну є важливим для моніторингу наркотиків, діагностики та криміналістики для визначення прихованих плямами крові. Розроблений біосенсор на основі явища хемілюмінесценції використовує реакцію люмінолу з

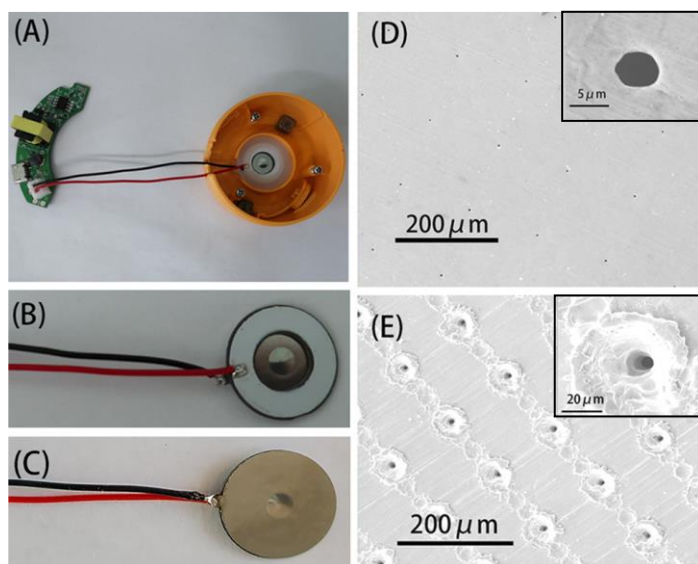


Рис. 25. Нанотехнологічний перетворювач: (А) Фотографія модуля керуючої електроніки та перетворювача в сенсорній ячeyці. (В) Передня сторона, (С) задня сторона перетворювача, СЕМ зображення (D) передньої сторони та (Е) задньої сторони диску атомізатора

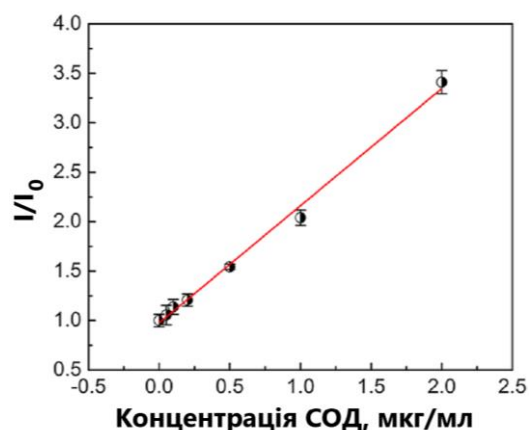


Рис. 26. Каліювальна характеристика визначення СОД у ХЛ реакції з люмінолом: 50 мкМ, 0.1 М карбонатний буфер з рН 12,5, експозиція 5с, смартфон Huawei P20

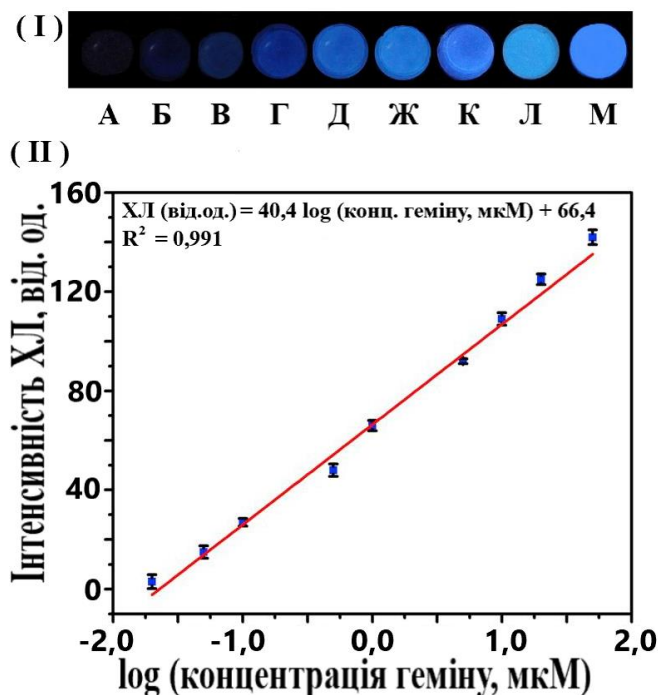


Рис. 27. (I) Люмінесцентні зображення тестових зразків, концентрація геміну від А до М становить 0,02, 0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 20,0 та 50,0 мкМ відповідно, які були отримані за допомогою смартфона. (II) Калібрувальна крива хемілюмінесцентного відгуку відносно логарифму концентрації геміну

чення тирозинази пропонується використовувати флуорескаміну, що є зазвичай популярним флуоресцентним зондом. Вперше пропонується метод, який вико-

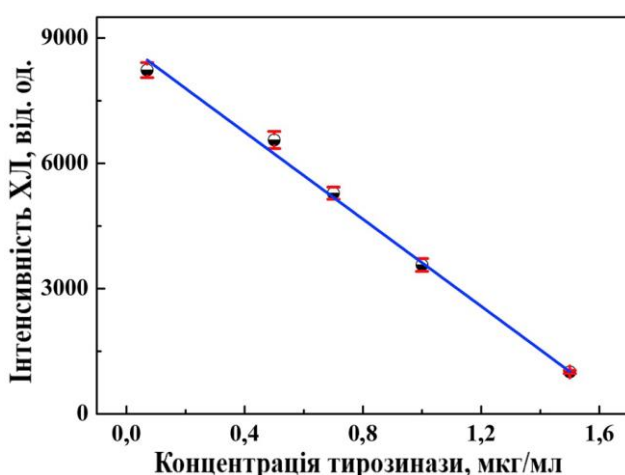


Рис. 28. Калібрувальна крива залежності між інтенсивністю ХЛ та концентрацією тирозинази. Фосфатний буфер, 0,1 М, рН 9,0; 0,1 мМ люмінолу; 0,1 мМ флуорескаміну; 0,3 мг/мл ППФ

артесуатом для виявлення геміну. Досліджено можливі механізми аналітичної реакції на гемін. ХЛ сигнал вимірювався як за допомогою фотоелектронного помножувача, так і КМОН камери смартфоном як детектор. Межа виявлення геміну за допомогою смартфона, як детектора становить 20 нМ (рис. 27), що дозволяє виявити гемін у зразку крові з коефіцієнтом розведення крові до 120 000. У випадку використання ФЕП як детектора, система здатна виявляти гемін до 0,22 нМ. Окрім високої чутливості, ця система зондування демонструє високу селективність.

Розроблений метод можливо використовувати для виявлення артесуната з лінійним діапазоном від 0,1 нМ до 1,0 мкМ та з межею виявлення 0,078 нМ.

Визначення тирозинази ХЛ методом

Для аналітичної реакції визначення тирозинази пропонується використовувати флуорескаміну, що є зазвичай популярним флуоресцентним зондом. Вперше пропонується метод, який використовує ХЛ люмінолу, яка підсилюється флуорескаміном у присутності піролідінопентіофенон (ППФ). Інтенсивність ХЛ композиції люмінол-флуорескаміну-ППФ приблизно в 26 разів сильніша, ніж інтенсивність люмінолу.

У дослідженні визначено, що видалення кисню, так і додавання супероксиддисмутази (СОД) зменшують інтенсивність ХЛ, тіосечовина та NaN_3 мало впливають на інтенсивність ХЛ, вказуючи, що $O_2^{\cdot-}$ є критичним для ХЛ.

Цікаво, що о-хінон, який утворюється з фенолу тирозиназою, очевидно, пригнічує інтенсивність ХЛ.

Завдяки цьому ефекту було розроблено чутливу композицію люмінол-флуорескамін-ППФ для ХЛ визначення активності тирозинази (рис. 28).

Метод може виявити тирозиназу в діапазоні $0,07\text{--}1,5$ мкг мл^{-1} ($0,19\text{--}4,02$ од. мл^{-1}) з межею виявлення $0,035$ мкг мл^{-1} ($0,094$ од. мл^{-1}). Цей метод демонструє задовільні результати в дослідженні зразків сироватки людини, тому є перспективним для сенсорних систем.

Застосування електродів, що модифіковано алмазоподібними плівками

У роботі досліджено переваги нового матеріалу та-С:Н, алмазоподібного покриття (АПП), що нанесено на скловуглецеві (СВ) підкладки (рис. 29), для проведення ЕХЛ аналізу. Визначено умови, які сприяють інтенсифікації ЕХЛ сигналу біпіридинового комплексу рутенія у реакції з трипропіламіном (рис. 30). Зі збільшення відгуку сигналу спостерігається зменшення фонові ЕХЛ, тобто збільшується співвідношення сигнал/шум в аналітичній системі.

Застосування ЕХЛ методу для визначення триптофану

Визначення амінокислот є актуальною задачею в багатьох областях, особливо біології та медицині. Триптофан є однією з незамінних амінокислот, що відіграє важливу роль у метаболізмі людини та тварин. Ця неполярна ароматична амінокислота містить індольний бічний ланцюг, який надає молекулі флуоресцентні властивості. Для людини ця амінокислота особливо важлива, оскільки є вихідною речовиною у біосинтезі серотоніну, що є ключовим нейромедіатором, та мелатоніну, який є важливим гормоном. Ефективний та не коштовний метод визначення триптофану є важливою задачею, оскільки переважна більшість методик працездатні або потребують складного обладнання. Встановлено, що емісія ЕХЛ спостерігається під час електрохімічного окислення триптофану у водних розчинах у присутності

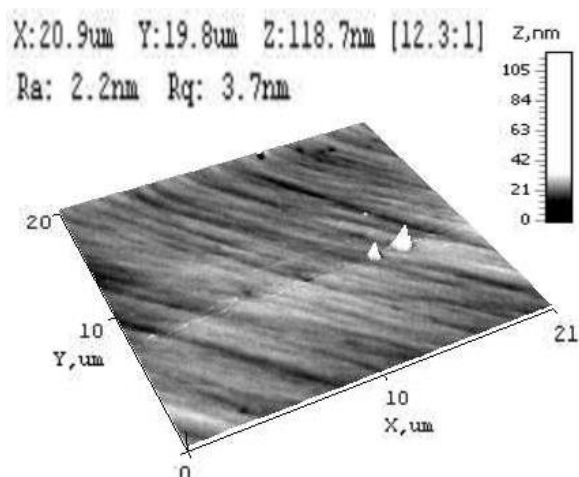


Рис. 29. 3-D морфологія поверхні АПП на підкладці зі СВ, отримано на атомно-силовому мікроскопі NT-206, контактним методом, зонд NSC-11 (Micromash Co.). Поле сканування 20×20 мкм.

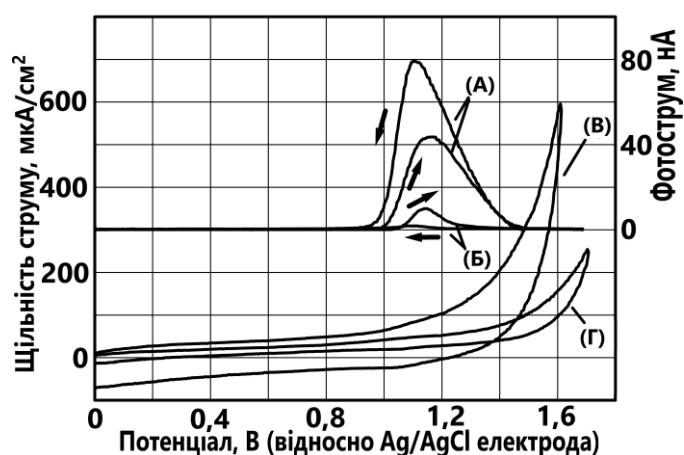


Рис. 30. Порівняння ЕХЛ та ЕХ характеристик композиції $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4 + 0,1 \text{ mM Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ у присутності 1 mM TPA : (А) ЕХЛ відгук на СВ, (Б) ЕХЛ відгук на АПП, (В) ЕХ відгук на СВ, (Г) ЕХ відгук на АПП.

співреагенту тетрафенілборату натрію. Визначено, що ЕХЛ емісія спостерігається в широкому діапазоні значень рН розчину.

Імпульсна поляризація електродів сенсора забезпечує найбільший відгук ЕХЛ сенсора. Інтенсивність ЕХЛ лінійно пропорційна до концентрації амінокислоти в діапазоні 0,3 мкМ – 0,3 мМ.

Запропонований метод визначення цієї амінокислоти характеризується високою селективністю, що дозволяє проводити аналіз у присутності інших амінокислот.

Застосування ЕХЛ методу для визначення етилформату

Етилформат широко використовується як харчовий ароматизатор, фунгіцид та інсектицид для боротьби з личинками. Він, природно, існує в каві, фруктах, меді, коньяку та ромі, а також хмарах пилу в міжзоряному просторі галактики Чумацький шлях. В роботі вперше досліджено його ЕХЛ властивості. Він демонструє інтенсивну ЕХЛ реакцію з $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, що традиційно використовується в ЕХЛ аналізі, як люмінофором. Це дозволило розробити швидкий і чутливий метод виявлення етилформату. Досліджено вплив рН, робочого потенціалу, швидкості сканування та концентрації $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Для виявлення механізму реакції був використаний спектроскопічний аналіз ЕХЛ випромінювання (рис. 31).

В оптимізованих умовах експерименту спостерігається лінійна залежність між інтенсивністю ЕХЛ та концентрацією етилформату від 3,0 мкМ до 1,0 мМ ($R^2 = 0,997$) (рис. 32). Межа виявлення для етилформату становить 0,7 мкМ (сигнал/шум = 3). Відносне стандартне відхилення для виявлення 1,0 мМ з концентрації етилформату для дев'яти аналізів становить 2,7%. Відтворення аналізу склало 101,20–102,10%, що було отримано для аналізу реальних зразків.

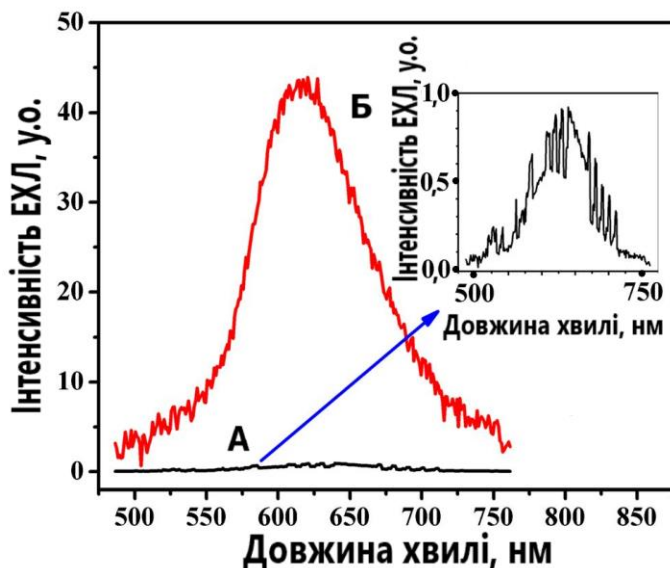


Рис. 31. Спектр емісії ЕХЛ розчинів (А) 0,5 мМ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ та (Б) 1,0 мМ етилформат + 0,5 мМ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Вставка – це масштабований спектр емісії ЕХЛ розчину А. Умови виміру: 0,1 М карбонільний буфер рН = 11,0.

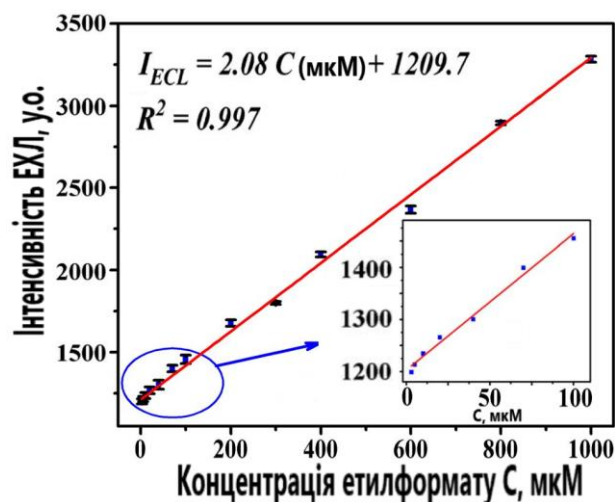


Рис.32. Калібрувальний графік ЕХЛ відгуку як функції концентрації етилформату: 0.5 мМ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ в 0,1М карбонільному буфері з рН= 11.

ВИСНОВКИ

В роботі проведено аналіз застосування ЕХ, ХЛ та ЕХЛ методів аналізів для створення сенсорних технологій та перспективність їхнього поєднання з нанотехнологіями для побудови аналітичних систем. Продемонстровано перспективність їх застосування, та можливість отримання нових аналітичних можливостей в ході поєднання цих методів з нанотехнологіями.

Аналіз принципів потенціостатування та побудови відомих схемних реалізацій було критично перепрацьовано з метою створення концепції побудови надшвидкого потенціостату, що становить інструментальну основу ряду наноелектрохімічних методів. Ґрунтовне роз'яснення обраних конструкторських рішень для схеми побудови надшвидкого потенціостата створює теоретичну базу принципів його конструювання, що базуються на чотирьох основних ідеях. По-перше, використано виключно місцевий зворотний зв'язок в каскадах операційних підсилювачів. По-друге, реалізація компенсації омичних втрат у каскаді виміру струму робочого електрода за рахунок додаткового ланцюга позитивного зв'язку. По-третє, перемикання потенціостата в режим повторювача на високих частотах, за рахунок частотно-селективного ланцюга зворотного зв'язку. В четвертих, використання електрохімічної ячейки з великим співвідношенням площин протиелектрода до робочого електрода.

Для перевірки відповідності цієї концепції побудови надшвидкого потенціостата запропоновано схемотехнічну реалізацію на основі 7 операційних підсилювачів, що поєднано відповідно до розробленої концепції, проведено теоретичні та експериментальні дослідження. Шляхом математичного моделювання функціональної поведінки запропонованої схемної реалізації у САПР «Multisim 12.0» від Texas Instrument, Co. перевірена функціональність окремих блоків схеми та їхня робота в цілому. Визначено, що роботоспроможність потенціостату зберігається для ємнісного навантаження до 2000 пФ, що значно вище ніж характерне значення в 5-30 пФ для мікроелектродів. Отримана в ході моделювання полоса робочих частот в 20 МГц для розробленої схеми потенціостата, забезпечує спроможність потенціостатування електрохімічної ячейки в умовах формування сигналу поляризації зі швидкістю понад 1МВ/с.

Розроблено технології створення мікроелектрода та ультрамікроелектрода, що дозволило створити зразки мікроелектродів з матеріалом робочої поверхні зі скловуглецю і Ø5 мкм та золота з Ø25 мкм та золотого ультрамікроелектрода з робочою поверхнею Ø500 нм. Отримані зразки електродів дозволили протестувати працездатність надшвидкого потенціостата в ЕХ та ЕХЛ композиціях в режимі швидкої поляризації ЕХ ячейки.

Розглянуто аспекти застосування певних нанотехнологій на формування сенсорного елементу аналітичних систем, а саме технології алмазоподібних покриттів, мономолекулярних шарів конденсованих органічних сполук, що отримуються методом Лангмюра-Блоджетт, та функціоналізації поверхні електрода вуглецевими нанотрубками.

Проведено розробку технології формування повідних алмазоподібних покриттів, що леговано азотом, з метою покращення аналітичних можливостей електродного матеріалу сенсорів. Визначено взаємозв'язок між технологічними параметрами нанесення покриттів та їхніми аналітичними можливостями. Так найбільш оптимальними з точки зору мінімальної кількості дефектів, високої провідності $5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ продемонстрували зразки АПП, які отримано при потенціалі зміщення 1000 В, що накладається на зразок під час нанесення покриття та тиску азоту $1 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$. Товщина плівок, що обмірювалась за допомогою інтерференційного мікроскопа МІИ-4, складала 0,3-0,6 мкм. При обробці підкладок алмазною пастою з зернистістю $\leq 1 \text{ мкм}$ товщина легованих алмазних покриттів без відшарувань могла бути доведена до 8 – 12 мкм і більш.

ЕХ дослідження зразків з АПП покриттям, що отримані з тиском азоту $2 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$ виявили дещо більшу різницю (на $10 \div 20 \text{ мВ}$) різницю між пиками процесу окислення відновлення для зворотно електрохімічної реакції розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ відносно до теоретичної межі в 58 мВ, що свідчить про наближення поведінки отриманих АПП покриттів до класичних ЕХ матеріалів, що не мають ускладнень ЕХ процесів на їх поверхні.

Дослідження ЕХЛ властивостей АПП покриттів виявило більш низькі ємнісні струми, та можливість проводити поляризацію в більшому діапазоні потенціалів. Зростання відгуку ЕХЛ сенсора на основі цього матеріалу спостерігається понад 8 разів порівняно зі скловуглецем, який є традиційним електродним матеріалом для цих задач.

Створена технологія формування через молекулу посередник – ліпоєву кислоту, між вуглецевими нанотрубками та поверхнею золотого електрода, дозволила функціоналізувати поверхню електрода наноматеріалом – вуглецевими нанотрубками. Це сприяло підвищенню чутливості електрода та набуття певних каталітичних властивостей, що притаманні ВНТ. У модельних дослідженнях з аскорбіновою кислотою отримано можливість визначати її вміст при потенціалі окислення 0,125 В (рН = 5,0), що є більш меншим значенням ніж для традиційних електродних матеріалів.

Використання технології Лангмюра-Блоджет дозволило створити модифіковані електроди з бінарними системами, що містили такі люмінофори, як біпиридил рутенію та рубрен. Показана принципова можливість використання водонерозчинних люмінофорів у водних розчинах, за рахунок фіксації ЕХЛ реагенту на електроді. Визначено оптимальний вміст водонерозчинного рубрену в матриці ПММА у співвідношенні 1:5 (в перерахунку на мономер), тобто 20%. Порушення цієї пропорції в більшу сторону призводить до нестабільності шарів, а зменшення концентрації відповідним чином відбивається на зменшенні відгуку ЕХЛ сенсора. Застосування цієї технології дозволяє створювати сенсори, як з відомими ЕХЛ люмінофорами, але які раніше неможливо було використовувати для аналізу водних зразків до цього, так і досліджувати нові ЕХЛ композиції.

Використання хемілюмінесцентного аналізу в поєднанні з новими речовинами для його проведення, дозволило створити нові аналітичні композиції для побудови сенсорних систем, що продемонстровано на прикладі аналізу тирози-

нази за допомогою гасіння ХЛ композиції люмінол-флуорескамін-ППФ, межа визначення тирозинази 35 нг/мл. Та визначення геміну через активацію ХЛ композиції люмінол-артесунат, межа визначення геміну становила 0,22 нМ.

Поєднуючи хемілюмінесцентний аналіз з використанням нанотехнологічного ультразвукового перетворювача для активації аналітичної реакції через генерацію активних форм кисню дозволило створити унікальну нанотехнологічну систему, що була застосована для визначення ряду біологічно значущих речовин. Так, було розроблено технології аналізу аскорбінової кислоти з межею визначення 0,35 мкМ, та супероксид дисмутази 0,018 мкг/мл. При цьому завдяки використанню ультразвукового перетворювача вдалося відмовитися від необхідності використання додаткових реагентів для активації ХЛ, наприклад, таких як H_2O_2 .

Продемонстровано використання надшвидкого потенціостату на прикладі аналізу фундаментальних констант хімічної реакції, що становила для бірадикальної рекомбінації діфенілантрацену $5,1 \text{ см s}^{-1}$. За рахунок поєднання надшвидкої вольтамперометрії, з технологією електрогенерованої хемілюмінесценції можливо дослідження окремих молекул та часток.

Досліджені аспекти використання різноманітних сенсорів оптичного випромінювання для побудови аналітичних систем. Розроблено групу приладів для проведення електрохімічних та оптичних досліджень, включаючи ХЛ та ЕХЛ методи аналізу, а саме колориметр «С 1001», прилад «Spark» для інтеграції ФЕП до сенсорних систем, швидкісний лічильник «Pulsar» для роботи з ФЕП у роботі в режимі лічби імпульсів, комплекс ЕХЛ аналізу «ЕЛАН-3D», комплекс для ЕХ та ЕХЛ досліджень у швидкісних режимах поляризації електродів сенсора. Показана перспективність фотографічного методу реєстрації ЕХЛ, відпрацьовані рекомендації, щодо побудови сенсорних систем.

Перспективні напрямки подальших робіт: дослідження електрохімічних реакцій з високою просторовою та часовою роздільною здатністю, визначення констант швидкостей для хімічних реакцій, оцінки властивостей катализаторів і наноструктурованих матеріалів; дослідження нових аналітичних методик на базі обладнання, концепція якого запропоновано, та того, що було реалізовано під час виконання дисертаційної роботи, дослідження аналітичних властивостей сенсорів, що використовують нові розроблені технології для розширення номенклатури речовин, що можуть ними визначатися; створення нових сенсорних систем, включаючи системи за принципом «аналізу на місці»; використання безпроводних технологій та інтеграції розроблених технологій до IoT (Інтернету миру речей).

ПЕРЕЛІК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті та патенти

1. C. Wang, Y. Chen, D. Snizhko, F. Du, X. Ma, B. Lou, J. Li, and G. Xu, «Development of luminol-fluorescamine-PVP chemiluminescence system and its application to sensitive tyrosinase determination», *Talanta*, vol. 218, p. 121–177, Oct. 2020.

2. F. Du, X. Ma, F. Yuan, C. Wang, D. Snizhko, Y. Guan, and G. Xu, «Sonochemiluminescence Based on a Small, Cheap, and Low-Power USB Mesh-Type Piezoelectric Ultrasonic Transducer», *Analytical Chemistry*, vol. 92, no. 7, pp. 4755–4759, Mar. 2020.
3. Т.Н. Fereja, F. Du, C. Wang, D. Snizhko, Y. Guan, and G. Xu, «Electrochemiluminescence Imaging Techniques for Analysis and Visualizing», *Journal of Analysis and Testing*, vol. 4, no. 2, pp. 76–91, Apr. 2020.
4. Д.В. Сніжко, А.В. Кукоба, «Потенціостат», Патент України, UA №120330, 11.11.2019.
5. Т.Н. Fereja, S.A. Kitte, W. Gao, F. Yuan, D. Snizhko, L. Qi, A. Nsabimana, Z. Liu, and G. Xu, «Artesunate-luminol chemiluminescence system for the detection of hemin», *Talanta*, vol. 204, pp. 379–385, Nov. 2019.
6. D. Snizhko, A. Kukoba, «Ultrafast Potentiostat as Compromise between Current Sensitivity vs. Response Time», *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 1, no. 8, pp. 104–109, Aug. 2019.
7. Г.Б. Халед, А.В. Кукоба, О.М. Білаш, Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, К.М. Музика, «Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклічних ароматичних вуглеводнів», *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, вып. 192. сс. 106–112, 2018.
8. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Драйвер керування електрохемілюмінесцентним сенсором на базі системи цифрової обробки сигналів», *Системи обробки інформації*, Вип. 3, Т. 101. сс. 121–125, 2012.
9. Т.Н. Fereja, S.A. Kitte, D. Snizhko, L. Qi, A. Nsabimana, Z. Liu, and G. Xu, «Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrochemiluminescent determination of ethyl formate», *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 410, no. 26, pp. 6779–6785, Aug. 2018.
10. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, Г.М. Бендеберя, «Мікроелектрод і спосіб його виготовлення» Патент України, UA №104519, 10.02.2014.
11. Д.В. Сніжко, «Ультрамикроелектрод і спосіб його виготовлення», Патент України, UA №117304, 10.07.2018.
12. D. Snizhko, G. Bani-Khaled, K. Muzyka et al. «Apparatus 'Spark' for luminescent and electrochemiluminescent measurements», *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 1, no. 6, pp. 40–44, Jun. 2018.
13. F. Yuan, L. Qi, Т.Н. Fereja, D.V. Snizhko, Z. Liu, W. Zhang, and G. Xu, «Regenerable bipolar electrochemiluminescence device using glassy carbon bipolar electrode, stainless steel driving electrode and cold patch», *Electrochimica Acta*, vol. 262, pp. 182–186, Feb. 2018.
14. D. Snizhko, O.A. Sushko, E.A. Reshetnyak et al. «Colorimeter based on color sensor», *Przegląd Elektrotechniczny*, vol. 1, no. 5, pp. 98–103, May 2017.
15. Д.В. Сніжко, О.А. Сушко, «Мікро- та наноелектроди для електрохімічних вимірювальних систем», *Системи обробки інформації*. № 6, Т. 143, сс. 156–160, 2016.
16. D.V. Snizhko, Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence at nitrogen doped diamond-like carbon

film electrodes», *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 260–266, Mar. 2014.

17. Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина, Д.В. Снежко и др., «О применении портативного фотометра для регистрации цвета сорбентов в химическом анализе», *Вісник Харківського національного університету*, № 932. Хімія, Вип. 19, Т. 42, сс. 208–215, 2010.

18. Електрохемилюмінесцентний аналізатор ЕЛАН-3d для біомедичних досліджень / Жолудов Ю.Т., Сніжко Д.В., Кукоба А.В. та ін. // *Радіотехніка: Все-укр. міжвід. наук.-техн. зб.*, 2009. Вип. 158. С. 180 – 186.

19. Д.В. Снежко, «Система управления нанофотонным сенсорным устройством», *Системи управління, навігації та зв'язку*, Вип. 3, №11, сс. 151 – 155, 2009.

20. А.А. Лучанинов, А.О. Омаров, В.Е. Стрельницкий, Д.В. Снежко, Н.Н. Рожицкий, «Электроды с алмазоподобным покрытием для электрохимических и электрохемилюминесцентных исследований», *Фізична інженерія поверхні*, Т.7, №1-2, сс. 104 – 109, 2009.

21. Д.В. Сніжко, «Рефлектометр для біомедичних досліджень», *Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб.*, вип. 156, сс. 263 – 267, 2009.

22. Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, «Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode», *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, Dec. 2008.

23. А.М. Семеней, Д.В. Снежко, «Высоковольтный преобразователь напряжения для медицинской аппаратуры», *Прикладная радиоэлектроника*, Т.6, №1, сс.137–140, 2007.

Матеріали доповідей на конференціях, симпозіумах, сесіях

24. D. Snizhko, G. Xu «Photon Counting in ECL Instrumentation», in *The Seventeenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry & The Third International Meeting on Electrogenenerated Chemiluminescence*, Changchun, China, 2019, pp.228–229.

25. D. Snizhko, Y. Zholudov, A. Kukoba, and G. Xu, «Langmuir–Blodgett technique versatility for electrode modification and its ECL application», in *20th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence*, Nantes, France, 2018, sciencesconf.org:isbc-2018:179114.

26. N.M. Lysak, D.V. Snizhko, Yu.T. Zholudov, G. Xu, «Electrochemiluminescent method of tryptophan detection for assay of biological samples», in *5th International Conference Nanobiophysics: Fundamental and Applied Aspects*, Kharkiv, Ukraine, 2017, p.120.

27. D. Snizhko, K. Muzyka, and G. Xu, «Trans-impedance Amplifier for ECL Analyzer», in *20th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence*, Nantes, France, 2018, sciencesconf.org:isbc-2018:180601.

28. D. Snizhko, G. Xu, «Electrochemiluminescent Measurements on Wireless Chip by CMOS Photocamera», in *The Sixteenth International Symposium on*

Electroanalytical Chemistry, Changchun, China. 2017, pp. 94–96.

29. D. Snizhko, G.F.H. Bani Khaled, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, «Apparatus «Spark» for luminescent and electrochemiluminescent measurement», in 6-й Междунар. радиоэлектронный форум «Прикладная радиоэлектроника. Состояние и перспективы развития», Конф. «Проблемы биомедицины. Наука и технологии», Харьков, 2017, сс. 167–169.

30. D. Snizhko, O. Sushko, G. Xu, «CMOS Photocamera for ECL Detection on Wireless Chip», in *International Conference on Electrogenerated Chemiluminescence*, Bordeaux, France, 2016, p. WE.06.

31. D. Snizhko, M. Rozhitskii, N. Tsierkezos, U. Ritter, «Ultrafast Voltammetry in Electroanalytics» in *The Fifteenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, 2015, pp.70–71.

32. Д.В. Сніжко, «Лічильник імпульсів з USB інтерфейсом «Pulsar» для роботи у складі аналітичної системи електрохемілюмінесцентного аналізу», на 5-ом Міжнародному радіоелектронному форумі «Прикладна радиоэлектроника. Состояние и перспективы развития». Сб. научн. трудов. Т 3, Харьков, Украина, 2014, сс. 221–223.

33. D.V. Snizhko, M.M. Rozhitskii, «Instrumentation for short time resolution in ECL measurements», in *The first International Meeting on Electrogenerated Chemiluminescence*, Bertinoro, Italy. 2014, p. 15.

34. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Наноды из углеродных нанотрубок для наноэлектрохимических сенсоров», на VI Міжнарод. научная конф. «Функциональная база наноэлектроники», Алушта, Украина, 2013, сс. 350–353.

35. D.V. Snizhko, U. Ritter, M.M. Rozhitskii, «Carbon Nanotubes Material for Electrochemical and Electrochemiluminescent Bioanalytics», in 3rd *International Conference “Nanobiophotonics: Fundamental and Applied Aspects”*, Kharkiv, Ukraine, 2013, p. 63.

36. D.V. Snizhko, Yu.T. Zholudov, «Photonic probing of single-electron acts in electrochemical reactions», in *9th ECHEMS Meeting: Electrochemistry in “Molecular surface science and catalysis”*, Lochow, Poland, 2013, p. 40.

37. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Применение композитных полислоев Ленгмюра-Блоджетт для изучения прецессов в электрохемілюмінесцентных сенсорах», на V Міжнарод. научная конф. «Функциональная база наноэлектроники», Кацевели, Украина, 30 сентября-05 октября, 2012, сс. 81–84.

38. Д.В. Сніжко, А.В. Кукоб, Н.Н. Рожицький, «Метод надшвидкої вольтамперометрії для наноелектрохімічного аналізу» на Річній сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія», Гурзуф, 2011, С. 56.

39. D. Snizhko, A. Kukoba, M. Rozhitskii, «Peculiarities of ultra fast potentiostates re-alization for nanosecond resolution voltammetry», in *The 4th Electrochemistry in Nanoscience meeting “ElecNano4”-7thECHEMS*, Paris, France, 23-26 May 2011. – P. 20.

40. D.V. Snizhko, M.M. Rozhitskii, «Ultra-fast potentiostate for nanoelectrochemistry and nanomaterial characterization», in *4th German-Ukrainian Symposium “Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology”*,

Ilmenau, Germany, 2012, pp. 52–53.

41. D.V. Snizhko, M.M. Rozhitskii, «The Electrochemical Instrumentation for the Ultra-Fast Voltammetry», in *The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Prague, Czech Republic, 2012. – [CD-ROM].

42. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Наноелектрохімічні дослідження системи 9,10-діфенілантрацен», на Річній Сесії Наукової Ради з проблеми "Аналітична хімія" НАН України, Гурзуф, Україна, 2012, с.104.

43. D.V. Snizhko, M.M. Rozhitskii, «Microelectrodes Characterization by Ultra-Fast Voltammetry», in *8th ECHEMS Meeting "Electrochemistry in "Molecular surface science and catalysis"*, Bertinoro, Italy, 2012, p.18.

44. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Використання надшвидкого потенціостата в сучасній наноаналітиці» на 5-й *Международной научной конференции «Функциональная компонентная база нанoeлектроники»*, Харьков-Кацивели, Украина, 2012, сс. 189–192.

45. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Перспективи використання надшвидкого потенціостата для вирішення задач біомед-інженерії», на 4-ом *Международном радиоэлектронном форуме «Прикладная радиоэлектроника. Состояние и перспективы развития»*, сборник научных трудов, Т. III, Конференция «Актуальные проблемы биомединженерии», Харьков, Украина, 2011, сс.171–173.

46. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Аспекти побудови надшвидкого потенціостата», на IV *Международной научной конференции «Функциональная база нанoeлектроники»*. – Харьков, Украина, 2011, сс. 258–261.

47. Д.В. Снежко, Н.Н. Рожицкий, «Использование сканирующей зондовой микроскопии при разработке электрохемилюминесцентных нанотехнологических сенсоров», на IX *Международной конференции методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии*, Минск, Беларусь, 2010, сс. 211–215.

48. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Драйвер електрохімічного сенсора на базі МС АТХМега-128А1 для аналізу рідких середовищ», на III-й *Международній науковій конференції «Функциональна компонентна база мікро-, опто- и нанoeлектроники»*, Кацивелі, Україна 2010, сс.331–334.

49. D. Snizhko, M. Rozhitskii, «Electrochemical Sensors Array Actuator Based on XMEGA AVR Microcontroller», на 4-й *Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2010, с.77.

50. O.M. Bilash, D.V. Snizhko, M.M. Rozhitskii, «Biomedical application of electro-chemiluminescent nanotechnological sensors» на *Річній сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія»*, Судак, Україна, 2010, с. 44.

51. O.M. Bilash, D.V. Snizhko, M.M. Rozhitskii, «Nanodiamond film electrodes for water assay electrochemiluminescent sensors», in *Luminescence*, Vol. 25., 2010, pp. 203–204.

52. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Рефлектометр для аналітичних колориметричних досліджень», на *Річній сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія»*, Новий Світ, Україна, 2009, с. 69.

53. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, А.І. Бих, «Нанофотонні сенсори в медицині та екології», на *II-й Міжнародній науковій конференції «Електронна компонентна база. Состояние и перспективы развития»*, Харків-Кацивели, Україна, 2009, сс. 273–274.

54. D. Snizhko, O. Bilash, M. Rozhitskii, «Nanodiamond Thin Film Electrodes for Application in Electrochemiluminescent Analysis» in *The 3rd Electrochemistry in Nanoscience meeting “ElecNano3”*, Paris, France, 2009, p. 5.

55. Д.В. Сніжко, Н.Н. Рожицький, «Биомедицинское применение электрохемилюминесцентных нанотехнологических сенсоров», на *3-й Міжнародній Радіоелектронному форумі «Прикладна електроніка. Состояние и перспективы развития»*. Харків, Україна, 2008, сс. 327–330.

56. Д.В. Снежко, Н.Н. Рожицький, «Алмазоподобные электроды для электрохемилюминесцентных сенсоров» на *3-ій Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2008, с. 160.

57. D. Snizhko, A. Kukoba, O. Bilash, «Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence in Thin Film of Binary System Rubrene / Polymethylmethacrylate», in *3rd ECHEMS Meeting “Electrochemistry in “Nanosystems and Molecules at Work”*», Trest, Czech Republic, 2007, P.17.

58. Д.В. Снежко, Н.Н. Рожицький, А.І. Бих, «Использование лан-гмюр-блужеттовской технологии при построении сенсорного элемента измерительной системы», на *Первой международной конференции «Современные информационные системы. Проблемы и тенденции развития»*, Харків-Туапсе, Україна, 2007, сс. 36–37.

59. Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький, «Нова аналітична система для контролю водних середовищ на базі електрохемилюминесцентного сенсору з впорядкованих на електродах шарів хелату рутенія/стеаринової кислоти» на *Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»*, Харків, Україна, 2007, с. 63.

АНОТАЦІЯ

Сніжко Д.В. Концепція побудови сенсорних систем з використанням нанофотонних та наноелектрохімічних технологій. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки – Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, 2021.

Дисертація містить результати теоретичних й експериментальних досліджень, що спрямовані на розробку концепції технологічних засад використання нанофотонних та наноелектрохімічних технологій для створення сенсорних систем. Їхнє застосування дозволяє покращити аналітичні характеристики систем, розширити функціональність, що включає збільшення номенклатури об'єктів, речовин, що можуть досліджуватися. Вперше запропоновано концепцію побудови надшвидкого потенціостату для реалізації високошвидкісних методів електрохімічної аналізу з використанням мікро-, ультрамікро- та нано-

електродів, як сенсорів, яка базується на принципах внутрішньокаскадних зв'язків, компенсації омичного падіння в модулі перетворення струм-напруга та застосування режиму повторювача на високих частотах для підсилювача, що керує протиелектродом сенсора. Набув подальшого розвитку метод надшвидкої вольтамперометрії, що включає дослідження використання мікроелектродів та наноелектродів для електрохімічних досліджень. Отримав широкого розвитку метод хемілюмінесценції, що включає розробку нових композицій та застосування нанотехнологічного п'єзоелектричного активатора аналітичної хемілюмінесцентної реакції. Це дозволило розробити методики визначення біологічнозначущих компонентів рідких проб, таких як аскорбінова кислота, супероксиддисмутаза, гемін, тирозиназа. Продемонстровано перспективність використання методу електрогенерованої хемілюмінесценції в сенсорних системах, що включало розробку фізико-хімічної моделі процесів взаємодії етилформату з біпіридиновим комплексом рутенію, що описує механізм генерації аналітичного сигналу. Наведено дані та випрацьовані рекомендації з розробки інструментарію для нанофотонних та наноелектрохімічних сенсорних систем.

Ключові слова: технологія, сенсорна система, біофотоніка, наноелектрохімія, хемілюмінесценція, надшвидкий потенціостат, модифікація, функціоналізація, програмно-апаратне забезпечення, аналіз речовин.

АННОТАЦІЯ

Снежко Д.В. Концепция построения сенсорных систем с использованием нанофотонных и наноелектрохимических технологий. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.06 – технология, оборудование и производство электронной техники – Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, 2021.

Диссертация содержит результаты теоретических и экспериментальных исследований, направленных на разработку концепции технологических основ использования нанофотонных и наноелектрохимических технологий для создания сенсорных систем. Их применение позволяет улучшить аналитические характеристики систем, расширить функциональность, включая увеличение номенклатуры объектов, веществ, которые могут исследоваться. Впервые предложена концепция построения сверхбыстрого потенциостата для реализации высокоскоростных методов электрохимического анализа с использованием микро-, ультрамикро- и наноелектродов, как сенсоров, которая базируется на принципах внутрикаскадных связей, компенсации омического падения в модуле преобразования ток-напряжение и применение режима повторителя на высоких частотах для усилителя, управляющего противоэлектродом сенсора. Получил дальнейшее развитие метод сверхбыстрой вольтамперометрии, включающий

исследование использования микроэлектродов и наноэлектродов для электрохимических исследований. Получил развитие метод хемилюминесценции, что включает разработку новых композиций и использование нанотехнологического пьезоэлектрического активатора аналитической хемилюминесцентной реакции. Это позволило разработать методики определения биологически важных компонентов жидких проб, таких как аскорбиновая кислота, супероксиддисмутаза, гемин, тирозиназа. Продемонстрирована перспективность использования метода электрогенерированной хемилюминесценции, что включало разработку физико-химической модели процессов взаимодействия этилформата бипиридиновым комплексом рутения, описывающий механизм генерации аналитического сигнала. Приведены данные и выработаны рекомендации по разработке инструментария для нанофотонных и наноэлектрохимических сенсорных систем.

Ключевые слова: технология, сенсорная система, биофотоника, наноэлектрохимия, хемилюминесценция, сверхбыстрый потенциостат, модификация, функционализация, программно-аппаратное обеспечение, анализ веществ.

ABSTRACT

D.V. Snizhko. The concept of construction of sensor systems using nanophotonic and nanoelectrochemical technologies. – Manuscript.

The dissertation for competition for the doctor of technical sciences degree on specialty 05.27.06 – technology, the equipment and manufacture of electronic technics – the Kharkiv National University of Radio Electronics, Kharkiv, 2021.

The dissertation contains the results of theoretical and experimental researches directed on development of the concept of technological bases to use nanophotonic and nanoelectrochemical technologies for sensor system design. Their application allows to improve the analytical characteristics of the systems, to expand the functionality, which includes increasing the range of objects, substances that can be studied. For the first time the concept of construction of ultrafast potentiostat for realization of high-speed methods of electrochemical analysis with using micro-, ultra-micro- and nanoelectrodes as sensors is offered, which is based on the principles of intra-stage connections, ohmic drop compensation in current-to-voltage amplifier stage, introduction high frequencies compensation feedback to switch on the amplifier in repeater mode to control the counter electrode of the sensor. The method of ultrafast voltammetry was further developed, which includes research of the use of microelectrodes and nanoelectrodes for electrochemical assays. Optical signal detection instrumentation including devices for ultra-weak light registration were analyzed. It was verified that the metrological characteristic of modern photomultiplier tubes in counting mode stay significant for sensor system, however, the role of CMOS photodetector is increasing in a portable and miniature sensor systems. The design and fabrication method of a microelectrode were proposed for the first time, that includes the sleeve as

a technological element that provides a combination of conductors in the electrode case. The design and fabrication method of ultramicroelectrode were proposed for the first time, that includes an additional technological process of the electrode end shaping to obtain working electrode surface of submicron and nanometer level by pulling the working end, which is molten. Samples of microelectrodes with $\text{Ø}6\ \mu\text{m}$ glassy carbon material, with $\text{Ø}25\ \mu\text{m}$ gold working disk electrode surface, and $\text{Ø}500\ \text{nm}$ gold ultramicroelectrodes were fabricated accordingly to proposed fabrication methods. The method of chemiluminescence received further development that includes the development of new chemical compositions and sonication actuators to conduct analytical reaction in sensor system. For the first time the concept of building a sensor system on the principle of "point-of-care testing", which includes the use of nanotechnological piezoelectric actuator of the analytical chemiluminescent reaction. It allows to develop new analytical chemiluminescent technologies for determine the biologically significant components of liquid samples, such as ascorbic acid, superoxide dismutase, hemin, tyrosinase. The prospects of electrogenerated chemiluminescence analysis using in sensor systems have been demonstrated, which includes the development of a physicochemical model of the interaction of ethyl formate co-reagent with electrochemiluminophore - ruthenium bipyridine complex, which describes the mechanism of analytical signal generation. The use of the diamond-like film doped by nitrogen as an electrode material in the technology of electrogenerated chemiluminescence has shown to improve the signal-to-noise ratio for the known ECL composition of the ruthenium bipyridine complex more than 8 times. The new sensor technology for electrode functionalization was developed that is based on carbon nanotubes bonding to substrate by intermediate substance lipoic acid. Perspectives of formation sensitive layer of carbon nanotubes are shown. Experimental sensor system for electrochemical and electrochemiluminescent studies with ultramicroelectrodes was tested in high-speed polarization modes. The use of Langmuir-Blodgett technology made it possible to create modified electrodes with binary systems containing luminophore such as ruthenium bipyridyl complex or rubrene. The using of water-insoluble luminophore in aqueous solutions by immobilization of reagent on the electrode for aqueous solution assays is shown. The optimal content of water-insoluble rubrene in the PMMA matrix in the ratio 1: 5 (in recalculation to monomer), 20% take more stable film is maximum of ECL signal generation. The design of several instruments for light detection with different principals were done for application in sensor systems that including colorimeter "C 1001", apparatus "Spark" for photomultiplier tube (PMT) integration to a measurement system, fast pulse counter "Pulsar" to control operation of PMT in counting mode and propose interface to different measurement system with analog and digital data transfer, analyzer "ELAN-3D" for electrogenerated chemiluminescent analysis. The recommendations for the development of tools for nanophotonic and nanoelectrochemical sensor systems are presented.

Key words: technology, sensor system, biophotonics, nanoelectrochemistry, chemiluminescence, ultrafast potentiostat, modification, functionalization, software and hardware, analysis of substances.

Підп. до друку 08.04.21. Формат 60x84 1/16. Умов. друк. арк. 2,8.
Тираж 100 прим. Ціна договірна. Зам. 08/04

Віддруковано в типографії ФОП Андреев К.В.
61157, Харків, вул. Богомольця, 9, кв. 50.

Свідоцтво про державну реєстрацію
№24800170000045020 від 30.05.2003 р.
er.zakaz@gmail.com
тел. 063-993-62-73